



TUGAS AKHIR - TL141584

**ANALISIS PENGARUH TEMPERATUR HIDROTHERMAL
PADA SINTESA MATERIAL ELEKTROKATALIS
BERBAHAN Pd-Au/*GRAPHENE* TERHADAP UNJUK
KERJA DIRECT METHANOL FUEL CELLS (DMFC)**

DYAH AYU PUTRI PUSPITASARI
NRP. 2712 100 045

Dosen Pembimbing

Diah Susanti, S.T.,M.T.,Ph.D.

Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.

Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si

**JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2016**



**FINAL PROJECT – TL141584
ANALYSIS THE EFFECT OF HYDROTHERMAL
TEMPERATURE IN ELECTROCATALYS
PdAu/GRAPHENE SYNTHESIS ON THE PERFORMANCE
OF DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC)**

**DYAH AYU PUTRI PUSPITASARI
NRP. 2712 100 045**

Supervisor

**Diah Susanti S.T., M.T., Ph.D.
Hariyati Purwaningsih S.Si., M.Si.
Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si**

**MATERIALS AND METALLURGICALS ENGINEERING
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya
2016**

**ANALISIS PENGARUH TEMPERATUR HIDROTERMAL
PADA SINTESA MATERIAL ELEKTROKATALIS
BERBAHAN Pd-Au/GRAPHENE TERHADAP UNJUK
KERJA DIRECT METHANOL FUEL CELLS (DMFC)**

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik Pada
Bidang Studi Material Inovatif
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

DYAH AYU PUTRI PUSPITASARI

NRP. 2712100045

Disetujui oleh Dosen Pembimbing Tugas Akhir :

1. Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D..... (Pembimbing 1)
2. Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si..... (Pembimbing 2)
3. Dr. rer.nat Fredy Kurniawan, Ph.D..... (Pembimbing 3)



ANALISIS PENGARUH TEMPERATUR HIDROTERMAL PADA SINTESA MATERIAL ELEKTROKATALIS BERBAHAN Pd-Au/GRAPHENE TERHADAP UNJUK KERJA DIRECT METHANOL FUEL CELLS (DMFC)

Nama Mahasiswa : Dyah Ayu Putri Puspitasari
NRP : 2712100045
Pembimbing : Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D
Ko-Pembimbing : Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si
Ko-Pembimbing : Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si

ABSTRAK

Efisiensi DMFC dapat ditingkatkan dengan menggunakan graphene sebagai pendukung elektrokatalis. Properti elektronik graphene didukung oleh luas permukaan yang besar. Tujuan dalam penelitian ini adalah menganalisis pengaruh variasi temperatur hidrotermal pada sintesa material elektrokatalis berbahan Pd-Au/graphene terhadap unjuk kerja DMFC (Direct Methanol Fuel Cells). Grafit dioksidasi menjadi grafit oksida melalui metode Hummer. Grafit Oksida kemudian direduksi dengan menambahkan Zn dan proses hydrothermal selama 12 jam pada temperatur 160°C, 180°C, dan 200°C. Pada penelitian ini digunakan sputtering logam Pd-Au. Pengujian yang akan digunakan antara lain SEM, XRD, dan analisis CV. Berdasarkan pengujian CV elektrokatalis PdAu-Graphene yang disintesis dengan temperatur 160°C mempunyai nilai ECSAs paling tinggi yakni sebesar 3,6 cm²/mg dan kapasitansi yang paling tinggi sebesar 21,82 F/g. Selain itu, memiliki kemampuan elektrokimia paling baik dibuktikan dengan nilai onset paling rendah yakni -0,587V, dari perhitungan energi Gibbs dapat dikatakan bahwa reaksi berjalan spontan, rasio I_f/I_b paling besar yakni 1,29, dan memiliki tingkat kestabilan yang baik dalam oksidasi methanol.

Kata kunci : DMFC, *Graphene*, Hidrotermal, Pd-Au/*Graphene*

**ANALYSIS THE EFFECT OF HYDROTHERMAL
TEMPERATURE IN ELECTROCATALYSTS
PdAu/GRAPHENE SYNTHESIS ON THE
PERFORMANCE OF DIRECT METHANOL FUEL CELL
(DMFC)**

Name	: Dyah Ayu Putri Puspitasari
Student Number	: 2712 100 045
Department	: Materials and Metallurgical Eng.
Advisor I	: Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D.
Advisor II	: Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.
Advisor III	: Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si

ABSTRACT

DMFC efficiency can be improved by using graphene as a supporter of electrocoagulation. Electronic properties graphene is supported by a large surface area. The aim in this study was to analyze the effect of temperature variation in the hydrothermal synthesis of electrocatalyst material made of Pd-Au / graphene on the performance of DMFC (Direct Methanol Fuel Cells). Oxidized graphite into graphite oxide by methods Hummer. Graphite oxide is then reduced by adding Zn and hydrothermal processes for 12 hours at a temperature of 160°C, 180°C, and 200°C. In this study used a metal sputtering Pd-Au. Tests that will be used, among others, SEM, XRD and CV analysis. Based on testing CV-Graphene PDAU electrocatalyst synthesized by the temperature of 160°C has ECSAs highest value which is equal to 3.6 cm² / mg and the highest capacitance of 21.82 F / g. In addition, having the ability electrochemical most kindest most evidenced by the low value of the onset of the -0,587V, calculations of Gibbs energy, it can be said that the reaction spontaneously, the ratio I_f / I_b greatest namely 1.29, and has a level good stability in the oxidation of methanol.

Keywords : DMFC, Graphene, Hydrothermal, Pd-Au / Graphene

UCAPAN TERIMA KASIH

Tidak lupa penulis mengucapkan terima kasih secara khusus kepada semua pihak yang telah membantu penulis dalam penyusunan laporan Tugas Akhir hingga selesai, antara lain kepada:

1. Tuhan Yang Maha Esa, atas berkatNya lah penulis dapat diberi kemudahan dalam pengerjaan Tugas Akhir ini.
2. Orang tua tercinta, Bapak Kasiono dan Ibu Aslimah serta keluarga yang selalu memberikan doa, dukungan, serta fasilitas demi kelancaran pengerjaan Tugas Akhir.
3. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., P.hD., sebagai dosen pembimbing Tugas Akhir yang memberikan banyak dukungan dan ilmu dalam penyusunan laporan Tugas Akhir.
4. Ibu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si., sebagai dosen co-pembimbing yang selalu memberi masukan dalam pengerjaan Tugas Akhir.
5. Dr.rer.nat Fredy Kurniawan, M.Si sebagai dosen co pembimbing yang memberikan ilmu dan dukungan saat pengerjaan Tugas Akhir.
6. Frizka Vietanti sebagai partner Tugas Akhir pada topik yang sama yang selalu dapat diandalkan selama pengerjaan Tugas Akhir.
7. Rekan-rekan Laboratorium Kimia Analitik yang selalu memberi saran dan masukan pada penulis mengenai Tugas Akhir.
8. Teman- teman angkatan 2012 Teknik Material dan Metalurgi ITS yang bersama- sama berjuang demi mencapai cita- cita.
9. Teman- teman di Himpunan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS yang menjadi lingkungan tempat penulis menuai ilmu untuk berkembang.

KATA PENGANTAR

Puji Tuhan atas segala limpahan rahmat dan karunia-Nya penulis mampu menyelesaikan Tugas Akhir ini dengan judul: **“Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)”** Untuk Memenuhi Syarat Memperoleh Gelar Sarjana Teknik (S.T.) Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, ITS, Surabaya.

Penulis menyadari bahwa dengan bantuan banyak pihak, tugas akhir ini dapat terlaksana dengan baik. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu, Bapak dan keluarga atas segala doa, dukungan dan pengertian yang telah diberikan selama ini.
2. Ibu Diah Susanti, S.T., M.T., Ph.D. selaku dosen pembimbing tugas akhir,
3. Ibu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si. selaku dosen co-pembimbing tugas akhir.
4. Bapak Dr.rer.nat Fredy Kurniawan selaku dosen co-pembimbing tugas akhir.
5. Bapak Dr. Agung Purniawan, ST., M.Eng. selaku Ketua Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS.
6. Tim penguji seminar dan sidang tugas akhir
7. Teman-teman angkatan 2012 dan anggota Laboratorium
8. Kimia Material
9. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.

Penyusun menyadari bahwa penyusunan laporan tugas akhir ini masih jauh dari sempurna. Untuk itu saran dan kritik yang membangun kepada penulis diharapkan. Selanjutnya semoga tulisan ini dapat selalu bermanfaat.

Surabaya, Januari 2016
Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah.....	2
1.3. Batasan Masalah.....	3
1.4. Tujuan Penelitian	3
1.5. Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	5
II.1Sel Bahan Bakar	5
II.2Sel Bahan Bakar Metanol (DMFC).....	8
II.2.1Komponen DMFC.....	9
II.2.2Proses Sel Bahan Bakar.....	10
II.2.3Katalis pada Sel Bahan Bakar Methanol	11
II.3Graphene.....	13
II.3.1Struktur dan Morfologi.....	15
II.3.2Sifat Elektrik.....	17
II.3.3Sintesis Graphene	18
II.3.4Metode Hidrotermal	23
II.3.5Sputtering	25
II.3.6Penelitian Sebelumnya	29
BAB III METODE PENELITIAN.....	33
III.1.Bahan dan Alat.....	33
III.1.1.Bahan	33
III.1.2.Alat.....	33
III.2.Diagram Alir Penelitian	35
III.2.1.Sintesis Grafit Oksida	35
III.2.2.Sintesis Graphene.....	36
III.2.3.Sintesis Elektrokatalis Pd-Au/Graphene	37

III.2.4. Pengujian.....	38
III.3. Metoda Penelitian.....	38
III.3.1. Sintesis Grafit Oksida.....	38
III.3.2. Sintesis Graphene.....	40
III.3.3. Sintesis Katalis Pd-Au/Graphene	43
III.4. Pengujian	43
III.4.1. X-Ray Diffraction (XRD)	43
III.4.2. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	45
III.4.3. Pengukuran Cyclic Voltammograms (CV)	46
III.4.3.1. Pembuatan larutan elektrolit.....	47
III.4.3.2. Pembuatan elektroda kerja	48
III.5. Rancangan Penelitian	49
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	51
IV.1. Pengujian X-Ray Diffractometry (XRD)	51
IV.2. Pengujian Scanning Electron Microscope (SEM).....	57
IV.3. Pengujian Cyclic Voltammograms (CV)	62
IV.3.1. Perhitungan Luas Permukaan Aktif (ECSAs).....	62
IV.3.2. Perhitungan Nilai Kapasitansi.....	66
IV.3.3. Oksidasi Methanol PdAu-Graphene	67
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	75
V.1. Kesimpulan.....	75
V.2. Saran	75
DAFTAR PUSTAKA.....	xix
UCAPAN TERIMA KASIH	xxiii
LAMPIRAN	xxv

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Skema sebuah sel bahan bakar	6
Gambar 2.2 Struktur sel PEFC tunggal	10
Gambar 2.3 Permukaan graphene	13
Gambar 2.4 Kisi heksagonal graphene	15
Gambar 2.5 Struktur ikatan σ dan π pada graphene	16
Gambar 2.6 Hasil SEM rGO	16
Gambar 2.7 Kurva XRD dan FTIR dari grafit, GO, dan rGO	17
Gambar 2.8 Bandgap dalam graphene.....	18
Gambar 2.9 Proses oksidasi grafit menjadi GO dan reduksi GO menjadi graphene	19
Gambar 2.10 Proses reduksi gugus oksigen pada grafit oksida menggunakan serbuk Zn	23
Gambar 3.1. Diagram alir sintesis grafit oksida	35
Gambar 3.2. Diagram alir sintesis graphene	36
Gambar 3.3. Diagram alir sintesis elektrokatalis.....	37
Gambar 3.4 Diagram alir pengujian	38
Gambar 3.5. Proses stirring pada temperatur 0oC.....	39
Gambar 3.6. Grafit oksida	40
Gambar 3.7. Mekanisme terbentuknya graphene oksida dari grafit oksida melalui proses ultrasonikasi.....	41
Gambar 3.8 Skema reaksi reduksi graphene oksida menjadi graphene/rGO	42
Gambar 3.9. Pola difraksi Sinar X	44
Gambar 3.10. Skema Kerja SEM	45
Gambar 3.11. Three set up electrode.....	47
Gambar 3.12. Preparasi elektroda untuk pengujian CV	48
Gambar 3.13. Perbesaran elektroda elektrokatalis.	49
Gambar 4.1. Pola XRD grafit, grafit oksida, dan graphene.....	51
Gambar 4.2. Perbandingan pola hasil XRD graphene dengan variasi temperatur hidrotermal	53
Gambar 4.3. Perbandingan pola XRD pada variasi temperatur hidrotermal pada elektrokatalis Graphene-PdAu	55

Gambar 4.4. Morfologi permukaan (a) grafit dan (b) grafit oksida berdasarkan SEM dengan perbesaran 5000x.....	57
Gambar 4.5. Morfologi permukaan graphene dengan variasi temperatur hidrotermal	58
Gambar 4.6. Carbon Cloth Perbesaran 5000x	59
Gambar 4.7. Graphene pada Carbon Cloth.....	60
Gambar 4.8. Carbon Cloth-Graphene-PdAu	61
Gambar 4.9. Hasil Pengujian SEM-EDX Elektrokatalis (Carbon Cloth-Graphene-PdAu).....	61
Gambar 4.10. Perbandingan Luas Permukaan Aktif dari carbon cloth (CC), carbon cloth-Graphene (CC-Graphene), dan elektrokatalis carbon cloth-PdAu-Graphene (CC-Graphene-PdAu).....	62
Gambar 4.11. Kurva cyclic voltamograms	63
Gambar 4.12. Perbandingan kemampuan oksidasi methanol.....	68
Gambar 4.13. Perbandingan Kurva Elektrokatalis dengan variasi temperatur hidrotermal	69
Gambar 4.14. Variasi I_f/I_b terhadap cyclic number.	73

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbedaan utama tipe-tipe sel bahan bakar.....	7
Tabel 2.2 Perbandingan sifat dari material yang berbeda.....	14
Tabel 2.3 Perbandingan metode oksidasi grafit.....	20
Tabel 2.4 Perbandingan pengaruh metode reduksi GO	22
Tabel 2.5 Penelitian mengenai pengaruh penambahan graphene pada katalis DMFC dengan berbagai perlakuan sintesis	29
Tabel 3.1. Informasi yang terkandung dalam XRD.....	44
Tabel 3.2. Tabel rancangan penelitian	49
Tabel 4.1. Hasil perhitungan peak pada grafit, grafit oksida, dan graphene	52
Tabel 4.2. Perbandingan posisi 2θ , d-spacing, dan intensitas graphene dengan temperatur hidrotermal pada peak (002)	54
Tabel 4.3. Perbandingan 2θ dan Intensitas pada Elektrokatalis.....	56
Tabel 4.4. Perbandingan nilai ECSAs pada masing-masing variasi temperatur pada elektrokatalis carbon cloth PdAu.	65
Tabel 4.5. Perbandingan nilai kapasitansi dari masing-masing variasi hidrotermal	66
Tabel 4.6. Perbandingan I_f/I_b dan densitas arus pada elektrokatalis	70
Tabel 4.7. Perbandingan Nilai onset dan I_f/I_b pada siklus ke 1 dan 60	71
Tabel 4.8. Perhitungan energi bebas Gibbs pada masing-masing variasi temperatur Hidrotermal pada elektrokatalis	72

BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Permasalahan energi bagi kelangsungan hidup manusia merupakan masalah besar yang dihadapi oleh hampir seluruh negara di dunia ini. Alternatif yang menarik adalah *fuel cell*, yang diharapkan dapat menghasilkan energi listrik dengan efisiensi tinggi dan gangguan lingkungan yang minimal. Terdapat berbagai tipe sel bahan bakar *fuel cells*, antara lain adalah PEFC, salah satu bahan bakar yang digunakan adalah methanol (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC).

DMFC menunjukkan keunggulan untuk digunakan sebagai sumber tenaga baru karena efisiensi energinya yang tinggi dan emisi polusi yang rendah. Selain itu DMFC memiliki densitas tenaga yang tinggi, ringan, murah, volume kecil, temperatur kerja yang rendah, dan elektrolit yang bersifat tidak korosif. Banyak peluang untuk meningkatkan efisiensi DMFC, salah satunya dengan menggunakan *graphene* sebagai bahan tambahn elektrokatalis. *Graphene* berasal dari grafit dimana properti elektronik didukung oleh luas permukaan yang besar dan konduktivitas yang cukup tinggi menjadikan *graphene* sebagai material yang bisa meningkatkan performa *fuel cells*. Penggabungan *graphene* kedalam material fuel cells sebagai anoda mengarah kepada peningkatan luas permukaan aktif dari membran elektroda khususnya pada lapisan katalisnya.

Hsieh, Hsu, Liu, & Chen, (2013) dalam penelitiannya melaporkan bahwa *graphene* diperoleh dengan reduksi lapisan tipis GO menggunakan natrium tetrahidridoborat. Kemudian katalis elektroda partikel Pt direduksi pada permukaannya di dalam etilena glikol dan diaplikasikan untuk DMFC. Pengamatan TEM menunjukkan bahwa nanopartikel Pt tersebar seragam di *nanoplates graphene*. Partikel katalis elektroda Pt dengan ukuran yang lebih kecil dan distribusi yang lebih baik pada permukaan *graphene* diperoleh dengan metode sintesis poliol dengan konsentrasi $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sebesar 1 g/L pada temperatur reaksi



150 °C selama 12 jam. Nanokomposit Pt/graphene menunjukkan luas permukaan aktif elektrokimia lebih tinggi (159,48 m²/g) dan toleransi yang lebih baik terhadap CO. Dikarenakan logam Pt ini mudah terkontaminasi CO, maka dalam penelitian ini digunakan logam Pd-Au sebagai pengganti logam Pt.

Pada tahun 2009, Zhou dkk melakukan penelitian tentang reduksi GO dengan metode *hydrothermal*. Metode percobaannya adalah Larutan GO dipanaskan di dalam *autoclave* Teflon pada temperatur 180°C selama 6 jam. Dari hasil pengujian XPS diperoleh gugus fungsi oksigen yang berada di GO menjadi hilang. Dari hasil AFM didapatkan ketebalan GO dan *graphene* adalah 1,5 nm dan 0,8 nm. Hal ini membuktikan bahwa gugus fungsi oksigen berkurang setelah proses *hydrothermal*. Variasi temperatur yang digunakan hanya 180°C saja, oleh karena itu pada penelitian yang akan kami lakukan adalah memvariasikan temperatur tersebut hingga 3 variasi temperatur yakni 160°C, 180°C, dan 200°C, untuk mengetahui hasil optimal dari *graphene* yang terbentuk, yang bisa menunjang performa optimal dari DMFC.

Sehingga dari berbagai hal yang sudah disebutkan diatas, dalam penelitian ini kami mengatasi permasalahan energi saat ini, menggunakan material Pd-Au/*graphene* sebagai katalis pada DMFC. Variasi yang digunakan adalah temperatur hidrotermal dalam sintesis material elektrokatalis berbahan *graphene*/Pd-Au. Pengujian yang akan digunakan antara lain SEM, XRD, analisis CV, dan uji sel bahan bakar tunggal. Dari hasil pengujian diharapkan diperoleh nilai optimum temperatur hidrotermal dalam sintesis material *graphene* untuk menghasilkan performa yang optimal pada DMFC.

1.2. Perumusan Masalah

Permasalahan yang terdapat dalam penelitian ini adalah,

1. Bagaimana pengaruh variasi temperatur hidrotermal pada sintesa material elektrokatalis berbahan Pd-Au/*Graphene*



terhadap unjuk kerja DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*)?

1.3. Batasan Masalah

Batasan masalah yang digunakan dalam penelitian ini, agar penelitian lebih terarah adalah sebagai berikut,

1. Pengotor serbuk diabaikan.
2. Ukuran serbuk grafit dianggap sama.
3. Kecepatan *stirring* dari *magnetic stirrer* dianggap konstan.
4. Temperatur pada *hot plate* dianggap akurat.
5. Laju kenaikan dan penurunan temperatur dianggap konstan.
6. Temperatur saat *holding* dianggap konstan.
7. Waktu tahan dianggap akurat.
8. Temperatur dan tekanan udara sekitar dianggap konstan

1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah,

1. Menganalisis pengaruh variasi temperatur hidrotermal pada sintesa material Elektrokatalis berbahan Pd-Au/*Graphene* terhadap unjuk kerja DMFC (Direct Methanol Fuel Cells).

1.5. Manfaat Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan graphene dan memilih temperatur hidrotermal yang sesuai yang memiliki karakteristik tertentu yang bisa digunakan untuk aplikasi elektroda pada Direct Methanol Fuel Cells, serta bisa digunakan untuk rujukan terhadap penelitian-penelitian selanjutnya.



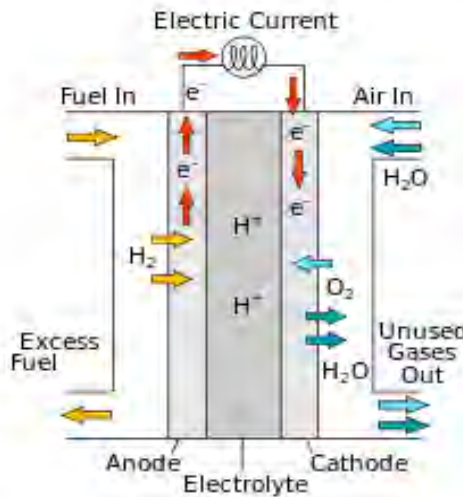
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Sel Bahan Bakar

Sel bahan bakar (*fuel cell*) adalah sebuah alat yang mirip dengan baterai, tetapi berbeda karena sel bahan bakar dirancang untuk dapat diisi terus reaktannya yang terkonsumsi yakni memproduksi listrik dari penyediaan bahan bakar hidrogen dan oksigen sebagai pengikat gas buang. Hal ini berbeda dengan energi internal dari baterai. Sebagai tambahan, elektrode dalam baterai bereaksi dan berganti pada saat baterai diisi atau dibuang energinya, sedangkan elektrode sel bahan bakar adalah katalitik dan relatif stabil.

Sel bahan bakar (*fuel cell*) merupakan peralatan elektrokimia yang mengubah energi kimia di dalam bahan bakar menjadi energi listrik secara langsung, menjanjikan pembangkit tenaga dengan efisiensi tinggi dan sedikit berpengaruh pada lingkungan. Sel bahan bakar tidak dibatasi oleh batasan termodinamika pada mesin bakar seperti efisiensi Carnot. Sebagai tambahan, karena tidak adanya proses pembakaran, sel bahan bakar menghasilkan tenaga dengan sedikit polusi, hal ini disebabkan konversi energi terjadi secara langsung dari energi kimia menjadi energi listrik, energi listrik pada sel bahan bakar dihasilkan dari reaksi elektrokimia secara langsung. Skema sebuah sel bahan bakar dapat dilihat pada **Gambar 2.1**. Meskipun sel bahan bakar, secara prinsip, dapat memproses berbagai macam bahan bakar dan oksidator, yang paling menarik saat ini adalah sel bahan bakar yang menggunakan bahan bakar umum (atau turunannya) atau hidrogen sebagai reduktor dan udara sebagai oksidator.



Gambar 2.1 Skema sebuah sel bahan bakar
(EG&G Technical Services, Inc., 2004)

Klasifikasi umum sel bahan bakar berdasarkan tipe elektrolit yang digunakan adalah sebagai berikut:

1. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEFC) / Sel Bahan Bakar Membran Pertukaran Proton
2. Alkaline Fuel Cell (AFC) / Sel Bahan Bakar Alkali
3. Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) / Sel Bahan Bakar Asam Fosfat
4. Molten Carbonate Fuels Cell (MCFC) / Sel Bahan Bakar Karbon
5. Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) / Sel Bahan Bakar Oksida Padat

Perbedaan diantara tipe-tipe sel bahan bakar tersebut diuraikan pada table dibawah ini.



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

Tabel 2.1 Perbedaan utama tipe-tipe sel bahan bakar

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Membran pertukaran ion polimer hidrat	Kalium hidroksida dalam matriks asbes yang bergerak atau diam	Cairan asam fosfat dalam SiC yang tidak bergerak	Cairan lelehan karbonat dalam LiAlO_2 yang diam	Perovskites
Elektroda	Karbon	Logam transisi	Karbon	Nikel dan oksida nikel	Perovskites / logam cermet
Katalis	Platina	Platina	Platina	Material elektroda	Nikel, keramik, atau baja
Interkoneksi	Karbon atau logam	Logam	Grafit	Baja anti karat atau nikel	
Temperatur Operasi ($^{\circ}\text{C}$)	40 - 80	65 - 220	205	650	600 - 1000
Pembawa Muatan	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Pengganti untuk bahan bakar hidrokarbon	Ya	Ya	Ya	Tidak untuk beberapa bahan bakar	Tidak untuk beberapa bahan bakar dan desain sel
Konversi CO ke hidrogen	Ya, ditambah dengan pemurnian untuk menghilangkan jejak CO	Ya, ditambah dengan pemurnian untuk menghilangkan CO dan CO_2	Ya	Tidak	Tidak
Komponen utama sel	Basis karbon	Basis karbon	Basis grafit	Basis baja anti karat	Keramik
Pengaturan produk air	Diuapkan	Diuapkan	Diuapkan	Produk gas	Produk gas
Pengaturan produk panas	Proses dengan media pendingin gas + cairan	Proses dengan media pendingin gas + cairan atau elektrolit	Proses dengan media pendingin gas + cairan atau pembangkit uap	Pembentukan internal + proses gas	Pembentukan internal + proses gas

Sumber: EG&G Technical Services, Inc., 2004



Pada sel bahan bakar temperatur rendah, semua bahan bakar harus diubah ke hidrogen sebelum memasuki sel bahan bakar. Katalis anoda pada sel ini (utamanya platina) sangat teracuni oleh CO. Pada sel bahan bakar temperatur tinggi, CO dan CH_4 dapat diubah secara internal menjadi hidrogen atau dioksidasi elektrokimia secara langsung. (EG&G Technical Services, Inc., 2004)

Sel bahan bakar membran elektrolit polimer (*polymer electrolyte membrane fuel cell*, PEMFC). PEMFC bekerja pada suhu rendah, yaitu sekitar $60\text{--}100^\circ\text{C}$, dan bahan bakar langsung masuk ke dalam sistem *fuel cell* tanpa melalui reformer merupakan teknologi yang sangat menarik perhatian bila dibandingkan dengan jenis *fuel cell* lainnya untuk diaplikasikan ke kendaraan. Proses diumpkannya secara langsung bahan bakar ke dalam sistem *fuel cell* sering disebut *direct fuel cell*. Bahan bakar yang sering digunakan adalah metanol, sehingga populer dengan nama *direct methanol fuel cell* (DMFC). Selain metanol juga dapat digunakan bahan lain seperti etanol, n-propanol, asam format, formadehid, dan etilen glikol. Namun bahan-bahan tersebut masih dalam tahap penelitian.

II.2 Sel Bahan Bakar Metanol (DMFC)

Sel bahan bakar ini menggunakan material elektrolit membran polimer, menggunakan metanol (CH_3OH) cair sebagai bahan bakar. DMFC ini merupakan salah satu bahan bakar dari PEFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Metanol dipertimbangkan sebagai bahan bakar yang lebih mudah disimpan dan berpindah tempat sehingga aplikasinya adalah peralatan listrik yang *portable*. DMFC adalah sistem yang sangat sederhana karena metanol secara langsung diumpankan ke *fuel cell*. inerja sistem DMFC tergantung dari beberapa faktor dimana yang paling penting yaitu

- Aktivitas katalis di anoda dan katoda
- Konduktivitas proton membran dan tahanan terhadap *methanol crossover*.



- Pengaturan air pada sisi katoda.

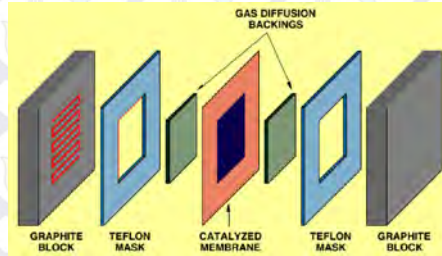
Permasalahan katalis di anoda dan katoda pada DMFC adalah adanya *kinetic loss*. Katalis yang digunakan untuk proses oksidasi metanol di anoda maupun proses reduksi di katoda pada umumnya senyawa berbasis logam platina (Pt). Namun Pt di anoda sangat mudah jenuh oleh CO. Di samping itu harganya yang sangat mahal, yang merupakan komponen terbesar biaya fabrikasi DMFC (sekitar 40%). Oleh karena itu, perkembangan teknologi katalis saat ini adalah campuran Pt dengan logam-logam lainnya, seperti : Re, Ru, Rh, Os, Mo, Pb, Bi dan Sn. Kombinasi biner, terner dengan Pt membentuk katalis paduan logam seperti : Pt/Ru, Pt/Sn Pt/Mo, Pt/Ru/Rh, Pt/Ru/Os dan lain lain atau menggunakan logam non Pt seperti Pd atau Au.

II.2.1 Komponen DMFC

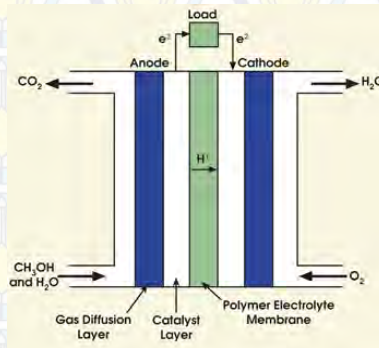
Komponen DMFC dapat dilihat pada **Gambar 2.2**. Inti dari DMFC saat ini adalah membran polimer pertukaran ion elektrolit. Kedua elektroda (anoda dan katoda) kontak dengan permukaan membran. Elektroda biasanya terdiri atas tiga lapisan, yaitu lapisan katalitik, lapisan difusi, dan lapisan penyokong. Lapisan katalitik tersusun atas campuran antara katalis dan ionomer, dan elektroda ini dikarakterisasi dengan konduktivitas campuran elektronik-ionik. Pada umumnya katalis berbasis karbon dengan atau tanpa bantuan material PtRu dan Pt pada katoda dan anoda. Membran mengandung ionomer, kebanyakan adalah polimer asam perfluorosulfonic. Lapisan difusi biasanya adalah campuran karbon dan politetrafluoroetilen (teflon) dengan sifat hidrofobik yang diperlukan untuk memindahkan molekul oksigen ke tempat katalitik pada katoda atau untuk memudahkan keluarnya CO₂ dari anoda. Ketebalan keseluruhan dari membran dan rangkaian elektroda (membrane and electrode assembly, MEA) pada umumnya kurang dari satu milimeter. Beberapa sel biasanya dihubungkan secara seri untuk membentuk tumpukan sel bahan bakar yang terintegrasi dalam suatu sistem yang



terdapat pelengkap, mengizinkan kerja tumpukan dan mengalirkan tenaga daya listrik ke beban luar. (Liu & Zhang, 2009)



(a)



(b)

Gambar 2.2 (a) Struktur sel PEFC tunggal, (b) Komponen DMFC

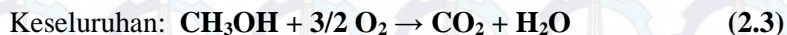
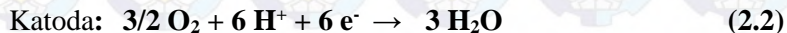
(EG&G Technical Services, Inc., 2004)

II.2.2 Proses Sel Bahan Bakar

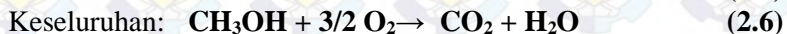
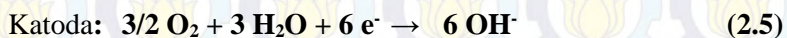
Elektrolit proton pada DMFC diberikan oleh campuran metanol/air pada anoda. Metanol secara langsung dioksidasi menjadi karbon dioksida meskipun kemungkinan pembentukan senyawa seperti formalin, asam formiat, atau molekul organik lainnya tidak dikecualikan. Pembentukan molekul organik



mengurangi penggunaan bahan bakar. Skema keseluruhan proses reaksi yang terjadi dalam DMFC menggunakan elektrolit konduktor proton dapat dilihat di bawah ini:



Dalam elektrolit alkali, proses ini dapat ditulis sebagai berikut:



II.2.3 Katalis pada Sel Bahan Bakar Methanol (DMFC)

Yang kontak secara langsung dengan membran dan lapisan pendukung adalah lapisan katalis. Lapisan katalis ini, bersama dengan bahan pengikatnya, membentuk elektroda. Struktur elektroda katalis dan bahan pengikat diletakkan baik di membran maupun di lapisan pendukung. Dalam kasus lain, derajat kerapatan partikel katalis dan membran sangat berpengaruh pada pergerakan proton secara optimal. Bahan pengikat bertindak dalam dua fungsi. Di satu hal, bahan pengikat menjaga letak partikel katalis dengan struktur lapisan, di lain hal berkontribusi dalam keseluruhan arsitektur elektroda. Arsitektur ini berhubungan erat dengan dengan kinerja sel.

Katalisnya adalah berbasis platina baik untuk anoda dan katoda. Untuk meningkatkan oksidasi hidrogen, anoda menggunakan baik katalis logam platina atau katalis didukung platina, khususnya pada karbon atau grafit untuk pemakanan aliran hidrogen murni. Untuk bahan bakar lain, seperti raformat (mengandung H_2 , CO_2 , CO , dan N_2), bahan bakar yang digunakan adalah paduan platina yang mengandung rutenium. Reduksi oksigen pada katoda dapat menggunakan baik logam platina



maupun katalis pendukung. (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

Hanya sedikit formulasi elektrokatalis, alternatif pengganti Pt, yang telah diusulkan untuk elektro-oksidasi methanol dalam suasana asam. Pada umumnya adalah berbasis paduan logam transisi yang tidak mulia seperti NiZr, oksida logam transisi, dan senyawa berbasis wolfram. Semua material ini menunjukkan kecepatan reaksi yang rendah dibandingkan elektrokatalis berbasis Pt, sehingga belum banyak penelitian dalam arah ini karena hasilnya yang belum cukup baik. (Liu & Zhang, 2009).

Adapula pengganti logam platina adalah logam palladium, yang mana logam ini jika diaplikasikan sebagai katalis, akan mengurangi kadar kontaminasi oleh CO. Disamping harga nya lebih murag daro pada Pt, logam ini juga memiliki tingkat kestabilan elektrokimia lebih tinggi dibandingkan Pt seperti yang dikatakan Jing-Jing (2014). Biasanya untuk meningkatkan aktivitas katalis, logam Pd ini dipadukan dengan Au, yang mana Au ini dapat memberikan transfer elektron untuk Pd sehingga dapat meningkatkan akivitas katalis.

Aktivitas elektrokatalis dapat diuji dengan menggunakan uji cyclic voltamogram, yang dapat menghasilkan luasan permukaan aktif dari elektrokatalis yang disebut sebagai ECSAs (Electrochemical Surface Area) yang dapat dirumuskan dengan persamaan (2.7) (Dr. Kevin R. Cooper, 2009). Sedangkan kemampuan elektrokatalis ini dalam kemampuan mengoksidasi bahan bakar, juga dapat diukur menggunakan pengujian CV.

$$ECSAs = \frac{Q}{R \cdot L} \quad (2.7)$$

Q = Jumlah muatan dalam satuan luas elektrode ($\text{mC/cm}^2_{\text{electrode}}$)

R = $210 \mu\text{C/cm}^2$, besaran yang diperlukan untuk reduksi monolayer katalis

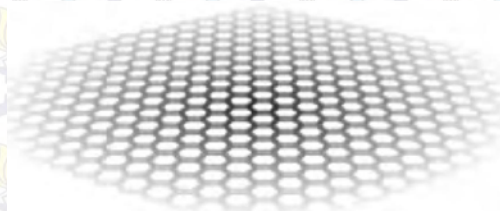
L = Loading katalis ($\text{g/cm}^2_{\text{electrode}}$)



II.3 Graphene

Lembaran graphene memiliki ketebalan beberapa atom saja, namun stabil pada kondisi kamar, bersifat seperti logam, dan memiliki kualitas yang sangat tinggi. Sejak Novoselov dkk dan Stankovich dkk mendapatkan metode yang bagus dan murah untuk produksi masal graphene, kemungkinan penggunaannya dalam berbagai aplikasi mulai meningkat (GaoYuanwen & HaoPeng, 2009). Banyak ditemukan fenomena fisik graphene yang berkembang sangat pesat sehingga menginspirasi berbagai teknologi baru, antara lain sel bahan bakar, layar fleksibel, dan sel surya (Choi & Lee, 2012).

Kristal graphene adalah sebuah lapisan dua dimensi yang terdiri dari hibridisasi sp^2 atom karbon, yang berasal dari salah satu diantara lima kisi dua dimensi Bravais disebut kisi heksagonal (**Gambar 2.3**). Jika lembaran graphene ditumpuk dengan beraturan maka akan terbentuk grafit tiga dimensi. Graphene sering digunakan sebagai bangunan teoritis untuk mendeskripsikan kristal grafit, untuk mempelajari pembentukan carbon nanotubes yang merupakan gulungan graphene, dan memprediksi sifat elektroniknya yang menakjubkan. Kristal atom karbon dua dimensi ini memiliki struktur elektrik yang unik. (Terrones, dkk., 2010).



Gambar 2.3 Permukaan graphene (Terrones, dkk., 2010)

Struktur *graphene* yang berbentuk heksagonal, menyebabkan *graphene* memiliki sifat yang baik antara lain mobilitas muatan yang tinggi ($230,000 \text{ cm}^2/\text{V-s}$) dengan 2.3% kemampuan penyerapan cahaya, konduktivitas termal yang tinggi



(3000 W/m²·K), kekuatan tarik tertinggi (130 GPa), dan luas permukaan terbesar (2600 m²/g). (Singh, Joung, Zhai, Das, Khondaker, & Seal, 2011).

Selain itu, dalam penelitiannya, Zhong-Shuai Wua, (2012) membandingkan beberapa sifat-sifat material graphene dengan material lainnya seperti yang dapat dilihat pada **Tabel 2.2** berikut ini.

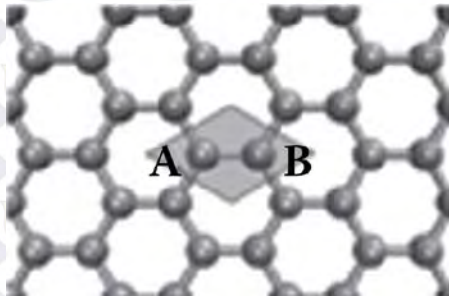
Tabel 2.2 Perbandingan sifat dari material yang berbeda (Zhong-Shuai Wua, 2012)

Alotrofi Karbon	Grafrit	Intan	Fullerene	Carbon Nanotubes	Grafena
Bentuk Hibridisasi	sp ²	sp ²	sp ²	sp ²	sp ²
Sistem Kristal	Heksagona 1	Oktahedral	Tetragonal	Ikosahedral	Heksagonal
Dimensi	3	3	0	1	2
Massa Jenis (g cm ⁻³)	2.09 - 2.23	3.5 - 3.53	1.72	>1	>1
Luas Permukaan Spesifik (m ² g ⁻¹)	10 - 20	20 - 160	80 - 90	1300	1500
Sifat Optik	Uniaksial	Isotropik	Non Linear	Tergantung Struktur	Transmitan Optik
Konduktivitas Termal (W m ⁻¹ K ⁻¹)	1500 - 2000	900 - 2320	0.4	3500	4840 – 5300
Kekerasan	Tinggi	Sangat Tinggi	Tinggi	Tinggi	Tertinggi
Keuletan	Fleksibel, non elastik	Tidak ada Data	Elastik	Fleksibel dan Elastis	Fleksibel dan Elastik
Sifat Elektronik	Konduktor	Insulator	Insulator	Metalik, semikonduktor	Semimetal, semikonduktor
Konduktivitas Elektrik (S cm ⁻¹)	3 x 10 ⁴	Tidak ada Data	1 x 10 ⁻¹⁰	Tergantung Struktur	2000



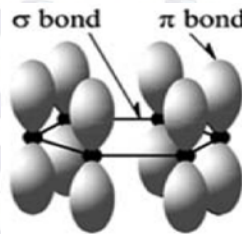
II.3.1 Struktur dan Morfologi

Graphene didefinisikan sebagai satu lapis atom karbon yang tersusun dalam kisi heksagonal, seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.4**. Sel sederhana *graphene* tersusun atas dua atom yang tidak ekuivalen, A dan B, dan kedua sublattice ini dipisahkan satu dengan lainnya dengan jarak antar karbon $aC-C = 1,44 \text{ \AA}$.



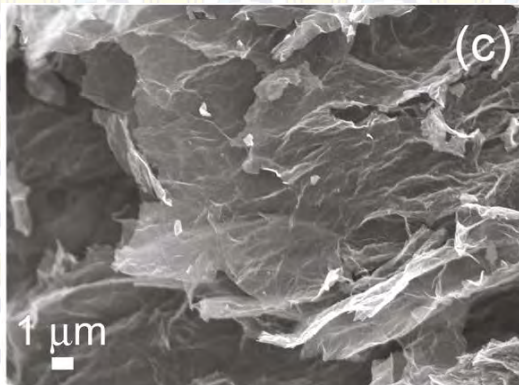
Gambar 2.4 Kisi heksagonal *graphene* (Choi & Lee, 2012)

Sebuah atom karbon memiliki konfigurasi elektron $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ sehingga memiliki empat elektron valensi. Dalam *graphene*, ikatan kimia antar atom karbon disebabkan oleh superposisi dari orbital $2s$ dengan $2p_x$ dan $2p_y$. Orbital planar membentuk ikatan σ yang stabil dengan atom karbon terdekat dalam kisi heksagonal, dan berpengaruh pada energi ikatan dan sifat elastis dari lembaran *graphene*. Dan orbital $2p_z$ menghasilkan ikatan π dan dengan atom di sebelahnya mempengaruhi sifat elektronik dari *graphene* yang ditunjukkan pada **Gambar 2.5**.



Gambar 2.5 Struktur ikatan σ dan π pada graphene
(Choi, Lahiri, Seelaboyina, & Kang, 2010)

Morfologi graphene dapat dilihat pada **Gambar 2.6**. Pada gambar tersebut tampak beberapa daerah tipis yang menandakan adanya single layer graphene. Daerah yang lebih tebal merupakan morfologi dari few layer graphene.



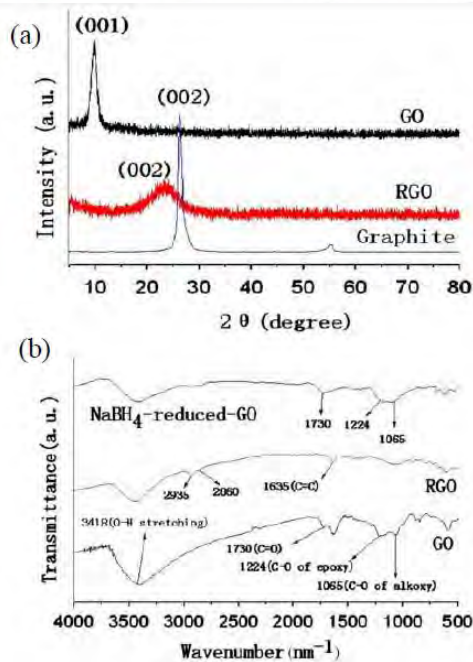
Gambar 2.6 Hasil SEM rGO (Zhou, Bao, Ling, Zhong, & Loh, 2009)

Selain SEM, untuk menjelaskan struktur dari graphene dilakukan juga uji FTIR dan XRD. Liu, Huang, & Wang (2013) dalam penelitiannya menggambarkan perbedaan kurva XRD antara grafit, grafit oksida dan rGO. **Gambar 2.7 (a)** menjelaskan perbedaan kurva XRD tersebut. Tampak bahwa letak peak dari



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

ketiga material tersebut berbeda. Selain XRD, struktur dari graphene dapat digambarkan melalui spektrum FTIR. **Gambar 2.7 (b)** menunjukkan perbedaan spektrum FTIR antara GO, rGO, dan NaBH₄-reduced-GO.



Gambar 2.7 (a) Kurva XRD dari grafit, GO, dan rGO, (b) spektrum FTIR dari GO, rGO, dan NaBH₄-reduced-GO (Liu, Huang, & Wang, 2013)

II.3.2 Sifat Elektrik

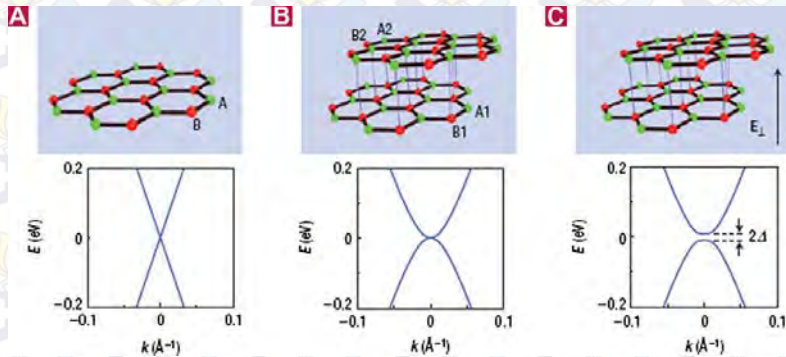
Graphene murni, sebuah kisi karbon heksagonal dua dimensi adalah konduktor dengan *zero gap*. Hibridisasdi sp² atom karbon tersusun dalam bentuk heksagonal dalam lapisan dua dimensi. Satu cincin heksagonal terdiri dari tiga ikatan *in-plane*

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



σ orbital p_z yang tegak lurus terhadap bidang heksagonal. Semakin bertambahnya lapisan *graphene* maka nilai bandgap semakin besar seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Bandgap dalam *graphene*. (A) monolayer *graphene*, (B) bilayer *graphene*, dan (C) saat bilayer *graphene* diberikan medan listrik E menyebabkan bandgap terbuka

(Singh, Joung, Zhai, Das, Khondaker, & Seal, 2011)

Sebagai konduktor dengan *zero bandgap*, *graphene* menunjukkan sebuah efek medan listrik ambipolar dan pembawa muatan yang dapat diatur terus-menerus antara elektron dan *holes* dalam konsentrasi setinggi 10^{13} cm^{-2} , dengan mobilitas elektron di temperatur ruang hingga $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Selain itu, mobilitas yang diamati tidak terlalu bergantung pada temperatur, sehingga mobilitas *graphene* yang sangat tinggi dapat diperoleh di temperatur ruang. Dengan mengurangi pengotor, mobilitas electron dapat mencapai $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ untuk *suspended graphene*. (Zhou, Bao, Ling, Zhong, & Loh, 2009)

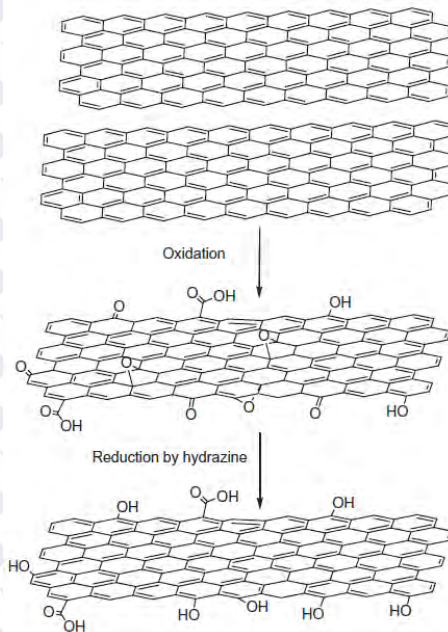
II.3.3 Sintesis *Graphene*

Terdapat berbagai metode untuk mensintesis *graphene*. Beberapa metode yang umum antara lain *micromechanical* dan *chemical exfoliation* dari grafit, reduksi GO, *epitaxial growth* di



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

atas SiC, dan *chemical vapor deposition* (CVD) di atas logam transisi. Diantara proses sintesis tersebut, metode reduksi GO merupakan metode yang disarankan untuk produksi graphene secara masal. Metode reduksi GO secara umum dimulai dengan proses oksidasi grafit dan dilanjutkan dengan proses reduksi



Gambar 2.9 Proses oksidasi grafit menjadi GO dan reduksi GO menjadi graphene (Singh, Joung, Zhai, Das, Khondaker, & Seal, 2011)

II.3.3.1 Oksidasi Grafit

Sebelum melakukan reduksi grafit oksida, maka grafit oksida harus diproduksi melalui proses oksidasi grafit. Compton & Nguyen (2010) merangkum sejumlah proses oksidasi pada

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



Tabel 2.3 yang dilakukan oleh sejumlah peneliti yang mengembangkan oksidasi grafit.

Tabel 2.3 Perbandingan metode oksidasi grafit

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modified Hummers	
Year	1859	1898	1958	1999	2004
Oxidants	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ (or NaCl ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	pre-ox: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ ox: KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
C:O ratio	2.16	-	2.25	1.3	1.8
Reaction time	3-4 days	1-2 days	≈ 2 h	6 h pre-ox + 2 h ox	≈ 5 days
Intersheet spacing (Å)	5.95	6.23	6.67	6.9	8.3

Sumber: Compton & Nguyen, 2010

Grafit dicampurkan dengan H₂SO₄ pada temperatur 0 °C. Kemudian penambahan KMnO₄ secara bertahap dalam keadaan diaduk dan temperatur campuran dijaga di bawah 10°C. Reaksi dari campuran terus berlangsung selama 2 jam dengan temperatur di bawah 10°C. Selanjutnya campuran diaduk di temperatur 35°C selama 1 jam, dan diencerkan dengan aquades. Penambahan air harus secara bertahap agar temperatur dapat dijaga di bawah 100°C karena penambahan air ke dalam asam sulfat akan melepaskan sejumlah panas. Setelah itu ditambahkan H₂O₂ 30% untuk mengurangi sisa KMnO₄. Campuran tersebut akan melepaskan sejumlah besar gelembung dan campurannya akan berubah warna menjadi kuning cerah. Lalu campuran dicuci

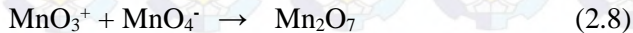
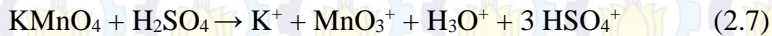


LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

dengan HCl 5% untuk menghilangkan ion-ion logam, dan diikuti pencucian dengan air DI untuk menghilangkan kandungan asam. Untuk memperoleh hasil yang berupa padatan maka campuran dikeringkan pada temperatur 60°C selama 24 jam. (Wu, Shen, Jiang, Wang, & Chen, 2010)

Reaksi yang terjadi selama proses oksidasi adalah:



Permanganat adalah oksidator (dihydroxylations) berupa Mn_2O_7 . Reaksi KMnO_4 dengan H_2SO_4 akan membentuk minyak berwarna merah tua. Aktivasi ion MnO_4^- yang sangat reaktif hanya terjadi pada kondisi asam, sesuai dengan reaksi (2.10) dan (2.11). Perubahan ion MnO_4^- menjadi Mn_2O_7 akan membantu oksidasi grafit, tetapi bentuk bimetal dari permanganat oksida dapat meledak jika dipanaskan melebihi temperatur 55 °C. Tromel dan Russ telah membuktikan bahwa akan lebih reaktif terhadap oksida berikatan rangkap alifatik daripada rangkap aromatik. (Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010)

II.3.3.2 Reduksi *Graphene* Oksida

Grafit oksida memiliki struktur berlapis yang sama seperti grafit, namun bidang dari atom karbon pada grafit oksida dihiasi oleh kelompok gugus oksigen, yang tidak hanya memperlebar jarak antar lapisan tetapi juga membuat lapisan atom hidrofilik. Maka lapisan teroksidasi ini dapat diperlebar jarak antar *layer*-nya dengan proses ultrasonikasi menghasilkan *graphene* oksida. *Graphene* oksida ini yang akan direduksi menjadi *graphene* dengan menghilangkan gugus fungsi oksigen dan memperbaiki strukturnya. Untuk memperbaiki cacat struktural dapat menggunakan dua metode, yaitu grafitisasi pada temperatur tinggi dan *epitaxial growth*; atau CVD pada daerah cacat dengan penambahan suplai karbon. (Pei & Cheng, 2012). **Tabel 2.4** menunjukkan perbandingan pengaruh reduksi yang pernah dilakukan oleh beberapa peneliti.

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

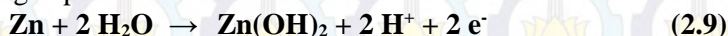


Tabel 2.4 Perbandingan pengaruh metode reduksi GO

Referensi	Metode Reduksi	Bentuk	Rasio G/O	κ (S/cm)
Stankovich S. dkk	Hidrazin Hidrat	Serbuk	10.3	2
Li D, Muller dkk	Reduksi hidrazin dalam kondisi koloid	Lembaran tipis (<i>film</i>)	–	72
Shin H-J dkk	150 mM larutan NaBH_4 2 jam	TCF (<i>Thin Crystal Film</i>)	8.6	0.045
Fernandez Merino MJ dkk	Vitamin C	Lembaran tipis (<i>film</i>)	12.5	77
Pei S dkk	Reduksi HI 55%	Lembaran tipis (<i>film</i>)	> 14.9	298

Sumber: Pei & Cheng, 2012

Geng, dkk (2012) dalam penelitiannya menyebutkan bahwa proses reduksi GO menggunakan serbuk Zn akan terjadi sesuai dengan persamaan dibawah ini.

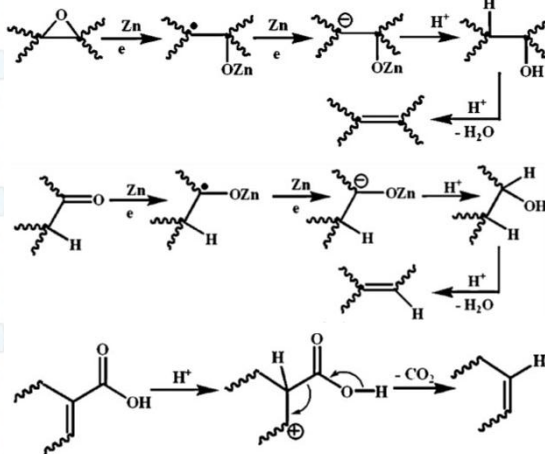


Mekanisme ini diyakini melibatkan reduksi gugus fungsi oksigen dengan media Zn dalam kondisi asam dan penyusunan kembali ikatan atom σ pada struktur karbon. Deoksigenasi dari epoksi ke olefin dapat disebabkan oleh beberapa reagen termasuk



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

logam seperti Zn (**Gambar 2.10**). Beberapa literatur menyatakan dengan memperhatikan keberadaan Zn di dalam H_2SO_4 sangat efektif untuk deoksigenasi epoksi baik secara langsung maupun bertahap. Deoksidasasi secara bertahap akan dilanjutkan dengan pembentukan gugus hidroksil. Di sisi lain, gugus karboksil akan tereduksi oleh Zn menjadi alkohol dalam media asam. Pertumbuhan gugus hidroksil melalui deoksigenisasi epoksi dan reduksi gugus karbonil dalam kondisi asam hingga menghasilkan olefin. Logam sulfat merupakan katalis dari proses dehidrasi alkohol. Proses dekarboksilasi dari asam karboksil dapat dikatalis oleh asam hingga menjadi olefin. Dekarboksilasi sangat menguntungkan karena terjadi perluasan konjugasi dalam struktur karbon. (Dey, Hajra, Sahu, Raj, & Panigrahi, 2012).



Gambar 2.10 Proses reduksi gugus oksigen pada grafit oksida menggunakan serbuk Zn (Dey, Hajra, Sahu, Raj, & Panigrahi, 2012)

II.3.4 Metode Hidrotermal

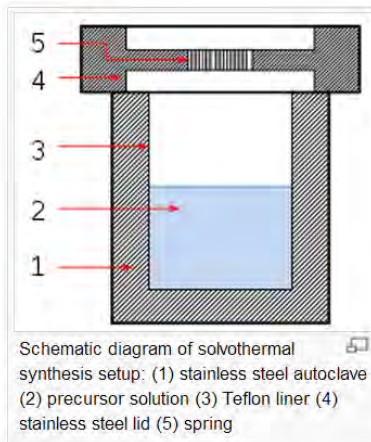
Dalam bukunya, Byrappa (2001) menjelaskan bahwa prinsip dasar dari proses hidrotermal adalah menghasilkan temperatur dan tekanan tinggi untuk melarutkan dan

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene* Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



merenkritisasi material yang tidak bisa berlangsung pada kondisi normal. Untuk melakukan proses hidrotermal, diperlukan *autoclave* sebagai wadah sampel. Yang dapat dicapai dengan proses hidrotermal antara lain sintesis fasa baru atau stabilisasi dari kompleksitas baru; pertumbuhan kristal dari beberapa senyawa kimia; preparasi dari proses penghalusan material dan mikrokatalisis dengan ukuran dan morfologi yang presisi untuk aplikasi tertentu; pencucian bijih dalam ekstraksi logam; dan dekomposisi, alterasi, korosi, dan etsa.



Gambar 2.11 Skema autoclave untuk hidrotermal (http://en.wikipedia.org/wiki/Solvothermal_synthesis).

Dalam penelitiannya, Zhou, Bao, Ling, Zhong, & Loh (2009) menyatakan bahwa dengan metode dehidrasi hidrotermal yang mudah, bersih, dan terkontrol dapat mengubah graphene oksida menjadi larutan graphene yang stabil. *Supercritical water* (SC) yang digunakan dalam proses hidrotermal dapat menjadi agen reduktor yang baik dan menjadi alternatif pelarut organik dalam kimia ramah lingkungan. Dalam proses hidrotermal, SC mampu mereduksi gugus fungsi oksigen dari GO dan memperbaiki struktur aromatikanya.



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

Keunggulan proses hidrotermal dikemukakan oleh Ha, Muralidharan, & Kim (2009) yaitu proses sintesis mudah, pengontrolan bentuk dan ukuran serbuk, temperatur operasi yang rendah, homogenisasi tinggi, dan biaya operasional rendah.

II.3.5 Sputtering

Proses *Sputtering* termasuk dalam bagian *Physical Vapor Deposition* (PVD), *sputtering* ini telah terbukti mampu meningkatkan kekerasan permukaan baik itu bahan logam, non logam, keramik maupun polimer. *Sputtering* adalah salah satu rekayasa bahan dengan cara penembakan ion-ion berenergi tinggi ke permukaan target (material pelapis), sehingga atom-atom target terlepas dari permukaannya, kemudian difokuskan ke permukaan substrat (material yang dilapisi). Proses ini berlangsung selama beberapa menit sampai terbentuk lapisan tipis di permukaan substrat. Metode ini mudah dikontrol sesuai dengan tebal lapisan yang diinginkan dan juga terjadinya *thermal stress* pada permukaan substrat relatif kecil.

Dalam rangka untuk mengurangi biaya DMFC MEA, sangat diperlukan katalis dengan kandungan atau loading yang rendah tetapi tanpa mengurangi kinerjanya. *Sputtering coating* katalis yang diharapkan dapat menurunkan loading hingga ke tingkat yang sangat rendah. Sebagai perbandingan, loading katalis sebesar 0,014 mg/cm² menggunakan teknik *sputtering* setara dengan kinerja MEA konvensional dengan loading 0,4 mg/cm² (O'Hayre, 2002). Sebuah keuntungan besar dari teknik *sputtering* adalah bahwa katalis tetap beada di permukaan membran/elektroda (EG&G Technical Services, Inc., 2004).

Sputtering adalah teknik pelapisan dengan menggunakan karbon ataupun emas. Keunggulan pelapisan dengan menggunakan teknik *sputtering* jika dibandingkan dengan teknik yang lain adalah bahan uji yang akan dilapisi tidak harus sampai meleleh sehingga sangat bagus digunakan pada bahan dengan titik didih yang tinggi. Teknik *sputtering* sendiri memiliki

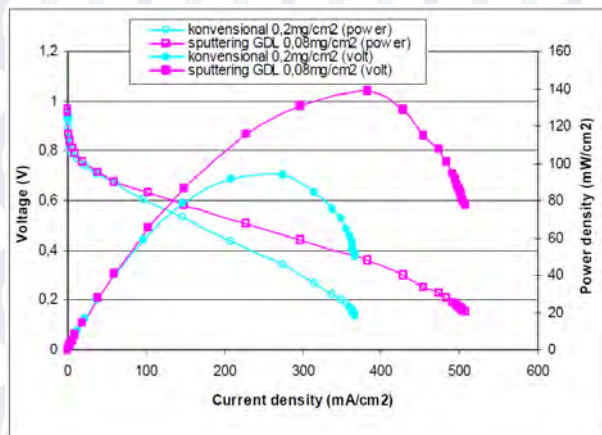
LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



beberapa metode antara lain adalah sputtering DC, sputtering RF, dan magnetron sputtering.

Pada fuel cell berbahan bakar hidrogen PEFC, penggunaan sputtering untuk coating katalis Pt menghasilkan kinerja yang lebih tinggi daripada teknik coating konvensional. MEA dengan teknik sputtering menghasilkan power density maksimum 138,6 mW/cm² dengan loading katalis 0,08 mg/cm², sedangkan MEA konvensional dengan loading 0,2 mg/cm² hanya menghasilkan power density maksimum 93,7 mW/cm². (Nadrul J, 2008). Dapat dilihat pada grafik dibawah ini pada **Gambar 2.10**



Gambar 2.10 Pengaruh Teknik Sputtering terhadap kinerja PEFC (Pranoto,2008)

Macam-macam teknik sputtering yang sering digunakan :

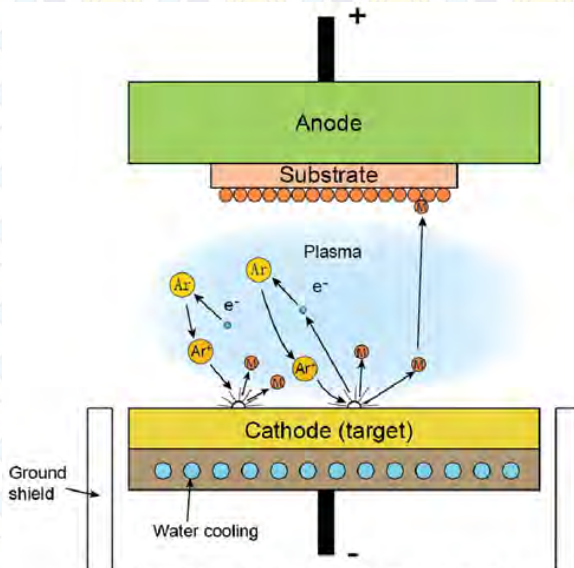
1. DC (*direct current*) Sputtering

DC (*direct current*) Sputtering adalah sebuah proses deposisi material yang digunakan untuk melapisi substrat dengan lapisan tipis dari material lain. Proses ini melibatkan penembakan material donor dengan ionisasi molekul gas, sehingga menyebabkan perpindahan atom donor. Atom-atom ini kemudian



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

akan bereaksi dengan bahan penerima yang bermuatan negative menciptakan lapisan tipis di permukaannya. DC sputtering digunakan secara luas di dunia industry elektronika untuk membangun komponen semikonduktor dan pembuatan PCB. DC sputtering mampu mendeposisi bahan yang sangat akurat dan terkontrol pada berbagai permukaan substrat.



Gambar 2.11 Skema DC Sputtering

2. Frekuensi radio (RF) sputtering

Frekuensi radio (RF) sputtering adalah teknik yang digunakan untuk membuat lapisan tipis, seperti yang ditemukan di komputer dan industri semikonduktor. Seperti arus searah (DC) sputtering, RF sputtering melibatkan gelombang energik berjalan melalui gas inert untuk menciptakan ion positif. Bahan target, yang pada akhirnya akan menjadi lapisan film tipis, ditumbuk

LAPORAN TUGAS AKHIR

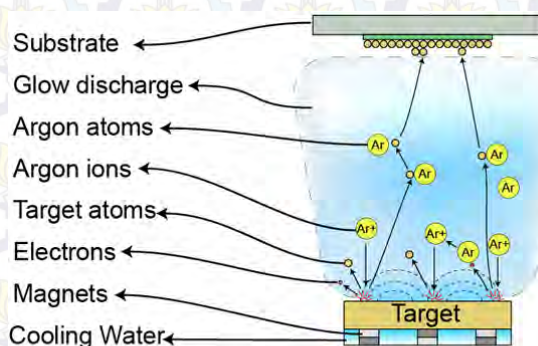
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



oleh ion dan dipecah menjadi penyemprotan halus yang menutupi substrat pada dasar lapisan tipis. RF sputtering berbeda dari DC sputtering dalam tekanan, sistem tegangan, pola sputter deposisi, dan tipe ideal dari bahan target. Selama proses RF sputtering, bahan target, substrat, dan elektroda RF dimulai dalam ruang vakum. Selanjutnya, gas inert, yang biasanya argon, neon, kripton atau tergantung pada ukuran molekul bahan target, diarahkan ke dalam kamar.

3. Magnetron sputtering

Magnetron sputtering adalah teknik pelapisan yang sangat fleksibel yang dapat digunakan untuk melapisi hampir bahan apapun. Sputtering pada dasarnya adalah penghapusan bahan atomis dari padat oleh penembakan energi lapisan permukaannya oleh ion atau partikel netral. Sebelum proses pelapisan sputtering keadaan vakum kurang dari satu harus tercapai. Setelah tekanan yang sesuai telah mencapai aliran dikontrol dari gas inert seperti argon diperkenalkan. Hal ini menimbulkan tekanan untuk jumlah minimum yang diperlukan untuk mengoperasikan magnetron, meskipun masih hanya beberapa sepersepuluh ribu tekanan atmosfer.



Gambar 2.12 Skema Magnetron Sputtering



LAPORAN TUGAS AKHIR
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

II.3.6 Penelitian Sebelumnya

Telah dilakukan banyak penelitian mengenai pengaruh penambahan graphene pada katalis sel bahan bakar metanol, seperti yang tampak pada **Tabel 2.5**.

Tabel 2.5 Penelitian mengenai pengaruh penambahan graphene pada katalis DMFC dengan berbagai perlakuan sintesis

	Yi Shen dkk	Jing-Jing lv dkk	S.H. Hsieh dkk
Tahun	2015	2014	2013
Material graphene	FLG dari proses CVD	Graphen oksida dari modifikasi metode Hummer	Graphene oksida dari modifikasi metode Hummer
Composite	Pt, 75:25 (PtNi), 75:25 (PtRu), 75:15:10 (PtRuNi)	Pd-Au	Pt
Method	Mencampur FLG dengan logam komposit	Proses solvotermal satu wadah Pd-Au/graphene	Mencampur graphene oksida dengan H_2PtCl_6 dengan EG lalu direfluks pada 120, 150, dan 180 °C selama 3,6,12, dan 24 jam
Result	Terbaik adalah PtRuNi/FLG, dengan ECSA: 846 cm^2/mg Pt Densitas arus dalam metanol: 1.31 A/mg Pt Densitas arus dalam etanol: 0.49 A/mg Pt	Aktifitas massa pada analisa CV: 32.8 m^2/g Densitas arus yaitu sebesar 2.94 mA/cm	Kondisi terbaik: temperatur reaksi 150 °C selama 12 h, konsentrasi H_2PtCl_6 adalah 1g/L. ESCA: 159.48 m^2/g

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)



Shen, Xiao, Xi, & Qiu (2015) dalam penelitiannya menyatakan bahwa paduan partikel nano Pt, PtRu, PtNi dan PtRuNi berhasil disusun dengan bantuan FLG melalui metode reduksi poliol dan hibrida yang dihasilkan dianalisis sebagai katalis untuk elektro-oksidasi metanol dan etanol. Aktivitas katalitik katalis terbaik mengikuti urutan Pt/FLG < PtNi/FLG < PtRu/FLG < PtRuNi/FLG. PtRuNi/FLG menunjukkan kinerja katalitik terbaik dengan densitas arus maksimum 1.31 dan 1.08 A mg⁻¹ Pt untuk oksidasi metanol dan etanol. Potensial katalis PtRuNi/FLG untuk oksidasi alkohol bergeser ke potensial yang lebih rendah dibandingkan dengan katalis Pt/FLG. Keunggulan aktivitas katalis PtRuNi/FLG ini disebabkan oleh efek sinergis dari komponen penyusunnya, di mana Pt bertanggung jawab terhadap dehidrogenasi molekul alkohol, Ni diandalkan untuk mengurangi kekuatan ikatan dan cakupan intermediet di permukaan Pt melalui efek geometris, dan Ru dan nikel oksida memberikan kandungan oksigen untuk mempercepat menghilangkan intermediet berdasarkan mekanisme bifungsional.

Jing-Jing Lv dkk (2015), dalam penelitiannya menyimpulkan bahwa katalis hibrida Pd-Au/*graphene* dapat disintesis dengan metode solvothermal satu-wadah. Hasil percobaan elektrokimia menunjukkan bahwa katalis Pd-Au/*graphene* menunjukkan Aktivitas massa pada analisa CV: 32.8 m²/g. Densitas arus pada -0.6 V yaitu 2.94 mA/cm.

Hsieh, Hsu, Liu, & Chen, (2013) dalam penelitiannya melaporkan bahwa *graphene* diperoleh dengan reduksi lapisan tipis GO menggunakan natrium tetrahidridoborat. Kemudian katalis elektroda partikel Pt direduksi pada permukaannya di dalam etilena glikol dan diaplikasikan untuk DMFC. Pengamatan TEM menunjukkan bahwa nanopartikel Pt tersebar seragam di *nanoplates graphene*. Partikel katalis elektroda Pt dengan ukuran yang lebih kecil dan distribusi yang lebih baik pada permukaan *graphene* diperoleh dengan metode sintesis poliol dengan konsentrasi H₂PtCl₆·6 H₂O sebesar 1 g/L pada temperatur reaksi



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*
Terhadap Unjuk Kerja Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

150 °C selama 12 jam. Nanokomposit Pt/graphene menunjukkan luas permukaan aktif elektrokimia lebih tinggi ($159.48 \text{ m}^2/\text{g}$) dan toleransi yang lebih baik terhadap CO (1.45), dengan demikian, menunjukkan aktivitas elektrokatalitik yang baik terhadap oksidasi metanol dan reduksi oksigen. Hasil ini disebabkan akibat dari kadar Pt yang sangat tinggi dan nano partikel Pt tersebar merata di lembaran nano graphene.

BAB III

METODE PENELITIAN

III.1. Bahan dan Alat

III.1.1. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Serbuk grafit
2. Aquades (H_2O)
3. Larutan asam sulfat 98% (H_2SO_4) (SAP Chemical)
4. Serbuk natrium nitrat (NaNO_3) (SAP Chemical)
5. Serbuk kalium permanganat (KMnO_4) (SAP Chemical)
6. Larutan hidrogen peroksida (H_2O_2) (SAP Chemical)
7. Larutan asam klorida 35% (HCl) (SAP Chemical)
8. Serbuk barium klorida (BaCl_2) (SAP Chemical)
9. Serbuk Zn (Merck)
10. Batang karbon
11. Gelas kaca

III.1.2. Alat

Adapun alat yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Neraca analitik dari Mettler Toledo untuk menimbang massa serbuk grafit, NaNO_3 , KMnO_4 , BaCl_2 , dan Zn.
2. *Hot Plate with Magnetic Stirrer* dari Thermo Scientific untuk proses pencampuran dalam proses sintesis grafit oksida dan *graphene*.
3. *Furnace* dari Thermolyne untuk proses pemanasan seperti proses drying pada sintesis grafit oksida dan hidrotermal pada sintesis *graphene*.
4. *Ultrasonic cleaner* dari Krisbow untuk memecah grafit oksida menjadi *graphene* oksida.
5. *Autoclave* buatan sendiri untuk proses hidrotermal dalam proses sintesis *graphene*.
6. *Sputter Coating*



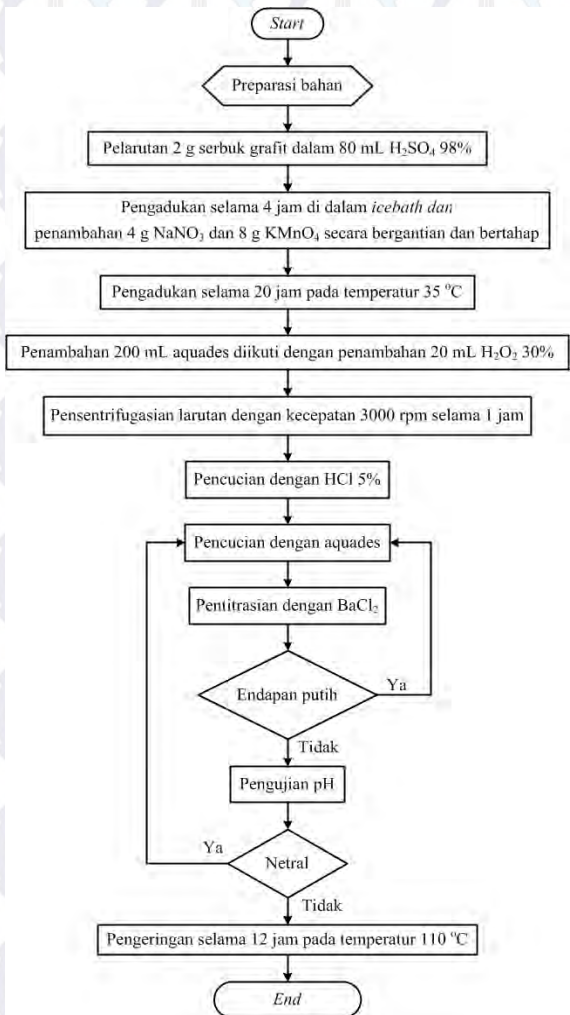
Digunakan untuk Melapiskan Pd-Au pada *Graphene* yang sudah diultrasonifikasi pada carbon cloth.

7. Instrumen karakterisasi material yang digunakan adalah
 - a. *X-Ray Diffraction* (XRD) dari PANalytical untuk mengkarakterisasi senyawa kimia dan struktur kristal dari material grafit, grafit oksida, *graphene*, dan Pd-Au/*Graphene*.
 - b. *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dari Fei INSPECT S50 untuk mengetahui morfologi dan ukuran partikel dari Pd-Au/*Graphene*.
 - c. Instrumen *Cyclic Voltamograms* (CV) untuk mengetahui luas permukaan elektrokimia aktif dari Pd-Au/*Graphene*.
8. Tabung *centrifuge*
Tabung *centrifuge* digunakan untuk menampung larutan yang akan dimasukkan ke dalam alat *centrifuge*.
9. Pipet
Pipet yang digunakan adalah pipet standar untuk mengambil larutan.
10. Pengaduk (Spatula)
Digunakan untuk mengaduk larutan dan mengambil endapan dalam tabung *centrifuge*.
11. *Ice bath*
Digunakan untuk tempat peletakan es selama pembuatan grafit oksida.
12. *Centrifuge*
Digunakan untuk mengatur dan memisahkan partikel terdispersi.



III.2. Diagram Alir Penelitian

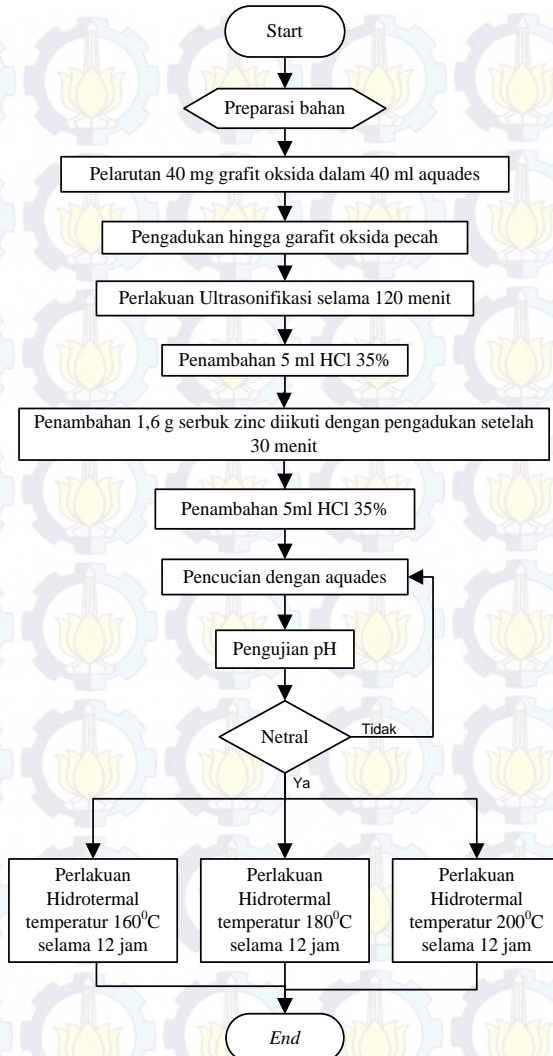
III.2.1. Sintesis Grafit Oksida



Gambar 3.1. Diagram alir sintesis grafit oksida



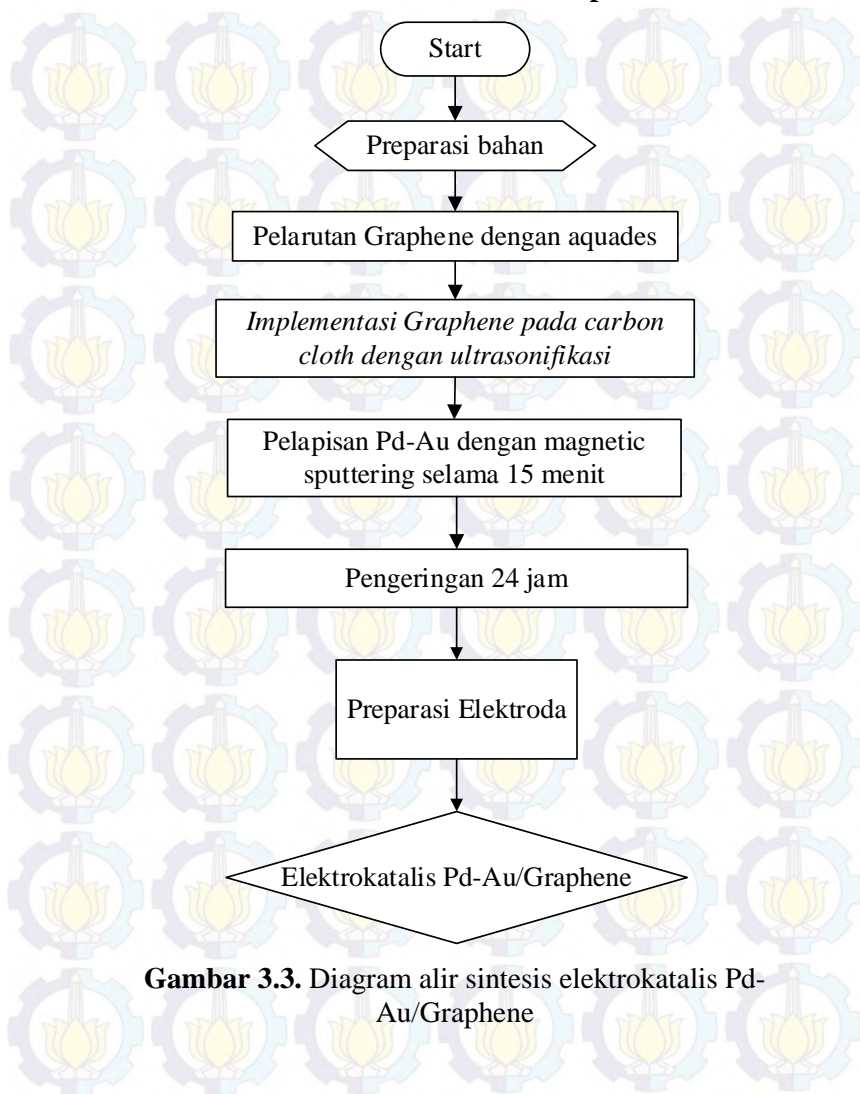
III.2.2. Sintesis Graphene



Gambar 3.2. Diagram alir sintesis graphene



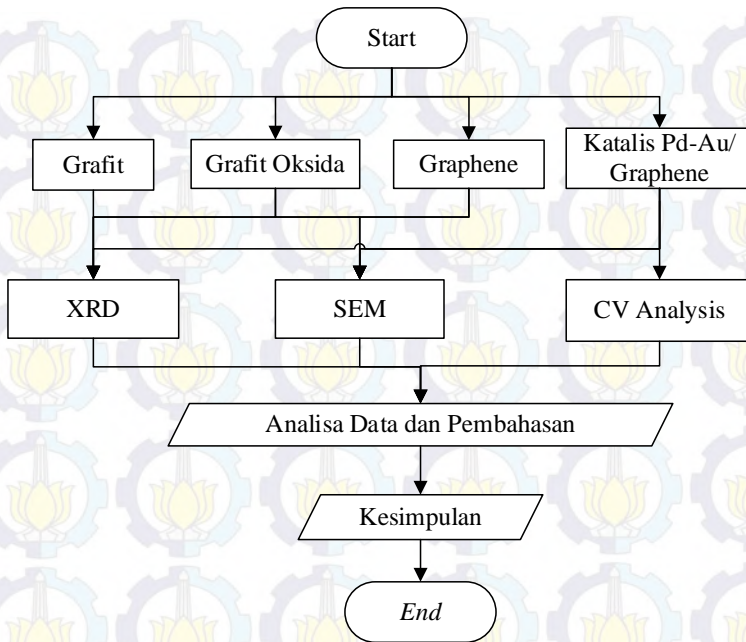
III.2.3. Sintesis Elektrokatalis Pd-Au/Graphene



Gambar 3.3. Diagram alir sintesis elektrokatalis Pd-Au/Graphene



III.2.4. Pengujian



Gambar 3.4 Diagram alir pengujian

III.3. Metoda Penelitian

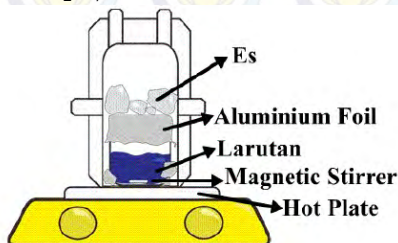
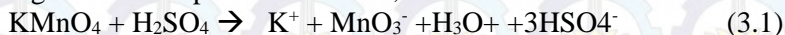
Dalam penelitian ini, dilakukan tiga tahap sintesis untuk menghasilkan katalis Pd-Au/*Graphene*. Ketiga tahap tersebut adalah sintesis grafit oksida, sintesis *graphene*, dan sintesis katalis Pd-Au/*Graphene*.

III.3.1. Sintesis Grafit Oksida

Sintesis grafit oksida dimulai dengan melarutkan grafit ke dalam H_2SO_4 dengan mengaduk di dalam *ice bath* selama 1 jam. Lalu menambahkan 4 g NaNO_3 dan 8 g KMnO_4 secara bergantian dan bertahap selama selang waktu 2 setengah jam dan selama



setengah jam berikutnya tetap mengaduk larutan agar homogen. Pada saat penambahan, tampak terjadi perubahan warna larutan dari hitam mengkilat menjadi merah gelap dan sedikit kehijauan, dan juga pada permukaan es berubah menjadi warna pink, karena adanya uap KMnO_4 . Reaksi yang terjadi digambarkan seperti dibawah ini,



Gambar 3. 5. Proses stirring pada temperatur 0°C
(Nurdiansah, dkk, 2014)

Kemudian kembali mengaduk larutan pada temperatur 35 °C selama 20 jam. Setelah mengaduk selama 20 jam, menambahkan 200 mL aquades, dilanjutkan dengan menambahkan 20 mL H_2O_2 . Reaksinya dapat ditulis sebagai berikut:

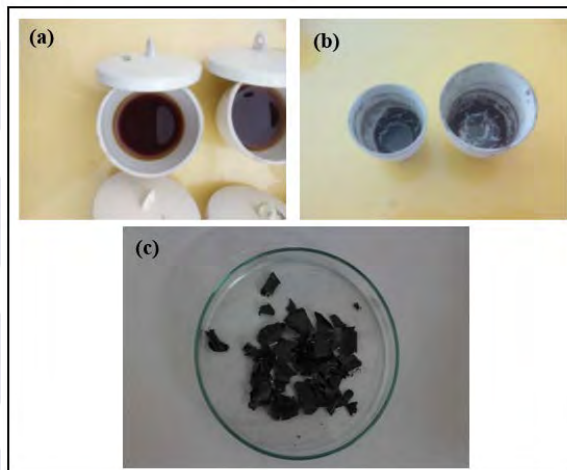


Selanjutnya, produk larutan kental berwarna kuning tersebut disaring, dan di *centrifuge* dengan kecepatan 3000 rpm selama 1 jam. Hasil dari *centrifuge*, terbentuk endapan kuning pada bagian bawah tabung, dan larutan bening pada bagian atas tabung. Larutan bening ini dibuang, dan endapan kuning nya diambil. Apabila masih ada kotoran berwarna putih disertai bercak hitam, maka bagian itu tidak diambil, karena itu merupakan sisa grafit yang masih belum sepenuhnya teroksidasi.



Setelah itu dilanjutkan proses pencucian menggunakan 20 ml HCl 35% untuk menghilangkan ion-ion logam yang tersisa. Proses pencucian selanjutnya menggunakan aquades secara berkala untuk menetralkan pH. Untuk menguji apakah ion sulfat telah hilang dan pH netral dilakukan titrasi dengan BaCl_2 1M dan kertas pH.

Apabila sudah tidak terlihat endapan putih dan pH telah netral (mendekati 7) maka dilanjutkan dengan proses *drying*. Proses *drying* ini dilakukan pada wadah *crucible* alumina di dalam *muffle furnace* pada temperatur 110 °C selama 12 jam untuk memperoleh grafit oksida yang berbentuk lembaran.



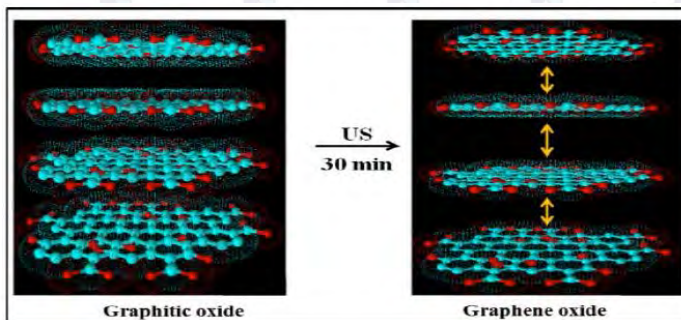
Gambar 3. 6. Grafit oksida (a) sebelum dan (b) sesudah *drying* (c) Lembaran grafit oksida

III.3.2. Sintesis *Graphene*

Graphene disintesis dengan cara mereduksi grafit oksida menjadi *graphene* oksida, kemudian dilanjutkan dengan mereduksi *graphene* oksida menjadi *graphene* (*Reduced*



Graphene Oxide/rGO). Pembuatan *graphene* oksida dimulai dengan cara melarutkan 40 mg grafit oksida ke dalam 40 ml aquades, kemudian di *stirring* sampai larutan menjadi homogen. Setelah itu, dilakukan proses ultrasonikasi 120 menit. Mekanisme ultrasonikasi ini dapat di ilustasikan pada **Gambar 3.7**.



Gambar 3.7. Mekanisme terbentuknya *graphene* oksida dari grafit oksida melalui proses ultrasonikasi (Konios, dkk, 2014)

Setelah proses ultrasonikasi, maka terbentuk endapan hitam yang disebut *graphene* oksida. Selanjutnya, *graphene* oksida di reduksi dengan menggunakan serbuk *Zinc* untuk memperoleh *graphene* yang murni. Proses ini dilakukan dengan menambahkan 10 ml HCl (35%) ke dalam larutan *graphene* oksida, dalam kondisi *non-stirring*.

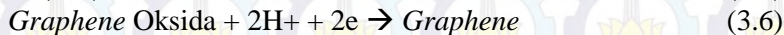
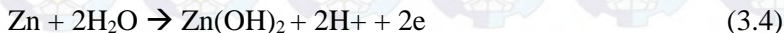
Kemudian dilanjutkan dengan penambahan serbuk Zn sebesar 1.6 gram. Ketika penambahan Zn, akan terbentuk ledakan-ledakan kecil gelembung pada permukaan larutan di sertai dengan peningkatan temperatur. Akan nampak terlihat pada endapan keluar gelembung yang konstan, yang menandakan terjadinya peristiwa reduksi. Endapan semakin lama akan bergerak berkumpul pada permukaan atas larutan. Kita harus membiarkan peristiwa ini sampai selesai, ditandai dengan tak ada lagi gelembung yang keluar dari endapan, dan seluruh endapan telah naik ke permukaan larutan. Reaksi yang terjadi pada saat



penambahan Zn dapat digambarkan sebagai berikut (**Gambar 3.8**). Reaksi kimia yang terjadi ditunjukkan pada persamaan dibawah ini.



Gambar 3. 8 Skema reaksi reduksi graphene oksida menjadi graphene/rGO
(Geng, dkk, 2012)



Dilakukan proses *stirring* 30 menit untuk homogenisasi larutan. Setelah itu, dilakukan penambahan HCl (35%) untuk kedua kalinya, sebanyak 10 ml. Proses penambahan ini bertujuan untuk menghilangkan sisa Zn yang masih ada di larutan. Hasilnya berupa endapan hitam.

Selanjutnya adalah proses pencucian dimana pencucian pertama menggunakan HCl 5%, dengan tujuan untuk menghilangkan sisa ion logam. Kemudian dilanjutkan pencucian dengan menggunakan aquades beberapa kali. Setelah didapatkan pH netral (mendekati 7), endapan dimasukkan *autoclave* untuk dilakukan proses hidrotermal di dalam *muffle furnace* dengan variasi temperatur 160 °C, 180 °C, 200 °C selama 12 jam.

Hasil dari proses hidrotermal adalah berupa lembaran ataupun serbuk *graphene* berwarna hitam, yang tidak terlalu mengkilat apabila dibandingkan dengan lembaran grafit oksida.



III.3.3. Sintesis Katalis Pd-Au/*Graphene*

Sintesis katalis Pd-Au/*Graphene* ini dimulai dengan *Graphene* yang sudah ada dilarutkan dengan aquades sebanyak 40mL, kemudian mengimplementasikan *graphene* tersebut pada *carbon cloth* dengan metode ultrasonifikasi sehingga terbentuk *graphene* yang tersebar pada *carbon cloth*. Lalu dikeringkan selama 24 jam pada temperatur kamar. Selanjutnya melakukan pelapisan Pd-Au menggunakan metode magnetron sputtering dengan alat sputter yang digunakan untuk mengkonduktifkan material pada pengujian SEM. Sputtering ini dilakukan selama 15 menit sehingga terbentuk Pd-Au yang melapisi *carbon cloth graphene*. Logam PdAu yang digunakan adalah tipe SC502-314B dengan diameter 57mm dan tebal 0.1mm. Gold (Au) dengan kemurnian 99.99%, palladium (Pd) dengan kemurnian 100%. Perbandingan Au:Pd sebesar 80:20. Prinsip magnetron sputtering ini dapat dilihat pada **Gambar 2.12**. Pada awalnya material target (logam PdAu) ditembak dengan elektron yang dibantu dengan ionisasi molekul gas Argon, sehingga menyebabkan perpindahan atom donor. Atom ini akan bereaksi dengan substrat (*carbon cloth graphene*) sehingga terbentuk lapisan tipis di permukaannya.

III.4. Pengujian

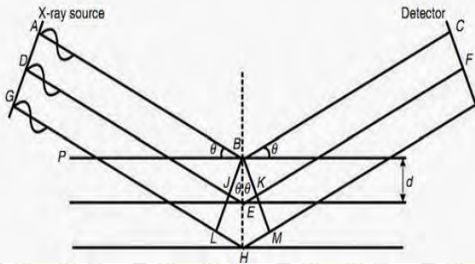
Untuk mengetahui karakteristik dan kinerja dari katalis yang dihasilkan, maka dilakukan 3 pengujian, yaitu XRD, SEM dan CV Analysis.

III.4.1. X-Ray Diffraction (XRD)

Seluruh sampel substrat dianalisis dengan menggunakan alat XRD PANalytical seperti yang ditunjukkan pada dan dicocokkan dengan *Joint Committee of Powder Diffraction Standard* (JCPDS). Pengujian ini menggunakan alat X-Ray Diffraction (XRD) Panalytical dengan sudut difraksi sinar X antara 5°- 90° (scan lambat) dan panjang gelombang CuK α .



sebesar 1.5406 Å. Pola difraksi sinar X pada XRD dapat dilihat pada **Gambar 3.9**. Pada penelitian ini, digunakan XRD untuk menganalisa dan mengklarifikasi senyawa yang terkandung pada material *graphene* dan katalis Pd-Au/*Graphene*.



Gambar 3.9. Pola difraksi Sinar X

Karakterisasi material menggunakan XRD menghasilkan beberapa data seperti pada **Tabel 3.1**.

Tabel 3.1. Informasi yang terkandung dalam karakter tinggi, posisi, serta lebar dan bentuk puncak difraksi (Pratapa, 2004).

Karakter	Informasi dari material
Posisi puncak (2θ)	• Identifikasi fasa Kristal
	• Struktur Kristal
	• Parameter kisi
	• Regangan seragam
Tinggi puncak (intensitas)	• Identifikasi
	• Komposisi
	• Hamburan tak koheren
	• Extinction
Lebar dan bentuk puncak	• Preferred-orientation
	• Ukuran kristal (bukan partikel atau <i>grain</i>)
	• Distribusi ukuran

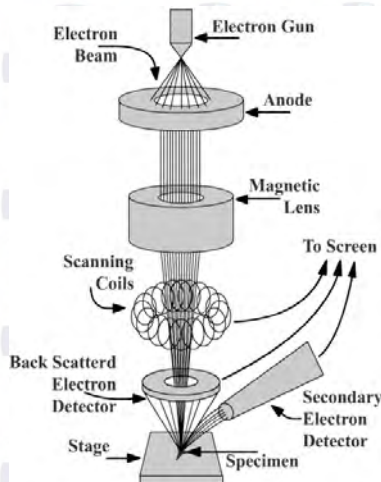


Dalam pengujian XRD, sampel tidak perlu dipreparasi secara khusus. Lembaran grafit oksida atau serbuk grafit maupun graphene langsung bisa diuji, begitu juga dengan elektrokatalis.

III.4.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Mikroskop elektron merupakan mikroskop yang memanfaatkan pancaran elektron berenergi tinggi untuk memeriksa objek dalam skala yang sangat kecil. Pengamatan ini memberikan informasi mengenai topografi (jenis permukaan objek), morfologi (bentuk dan ukuran partikel), komposisi (unsur dan senyawa beserta jumlah relatif masing-masing) menggunakan EDS (*Energy Dispersive X-Ray analysis*). Kualitas gambar yang dihasilkan memiliki perbesaran 100.000 kali. Dengan kata lain, resolusi SEM saat ini mencapai 1.5nm pada 30kV.

Pada penelitian ini, digunakan SEM untuk menganalisa morfologi dari grafit, grafit oksida, graphene dan Pd-Au/grapheme.



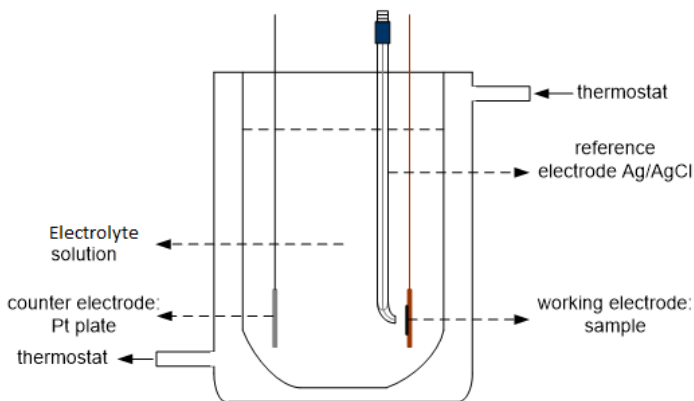
Gambar 3.10. Skema Kerja SEM



Cara kerja dari SEM adalah dengan menembakkan electron ke spesimen. Elektron yang dipancarkan diperkuat oleh kumparan dan difokuskan pada satu daerah oleh *fineprobe*. Pancaran electron yang mengenai specimen akan dihamburkan dan ditangkap oleh *backscatter electron* (BSE) dan *secondary electron detector*. Skema kerja dapat dilihat pada **Gambar 3.10**. Kemudian hasilnya akan diterjemahkan di layar. Dengan adanya BSE maka akan tampak material yang memiliki berat atom lebih besar maka akan berwarna lebih terang dibandingkan material dengan berat atom yang lebih rendah. Pada pengujian ini lapisan tebal dan tipis pada *graphene* dapat diamati secara tidak langsung. Dapat terlihat material grafit akan menghasilkan gambar yang lebih gelap dari pada material *graphene*, karena *graphene* memiliki single layer. Pengujian ini untuk mengetahui morfologi mulai dari grafit hingga menjadi elektrokatalis. Untuk mengetahui adanya single layer yang merupakan lembaran tipis hasil sintesa *graphene*. Selain pengujian SEM, dilakukan juga pengujian SEM-EDX untuk mengetahui unsur apa saja yang ada pada spesimen.

III.4.3. Pengukuran Cyclic Voltammograms (CV)

Analisis Pengukuran CV menggunakan sel standar tiga elektroda (3 set up electrode) pada temperatur kamar dan menggunakan larutan elektrolit 1 M KOH. Sebuah kawat platina digunakan sebagai elektroda konter dan Ag/AgCl digunakan sebagai elektroda referensi, dapat dilihat pada gambar 3.9. Semua nilai potensial di sini dibandingkan dengan elektroda referensi). Pengukuran CV untuk mengetahui luas permukaan aktif dari elektrokatalis PdAu/*Graphene* serta untuk evaluasi kinerja oksidasi methanol, yang direkam dengan batas potensial dari -0.9 V hingga 0.6 V (vs Ag/AgCl) dengan *scan rate* 50 mV/s. Dari hasil pengujian ini akan didapatkan kurva tegangan potensial – arus yang akan diplotkan dalam sumbu x dan y.



Gambar 3.11. Three set up electrode

III.4.3.1. Pembuatan larutan elektrolit KOH 1M dan KOH+Methanol 1M

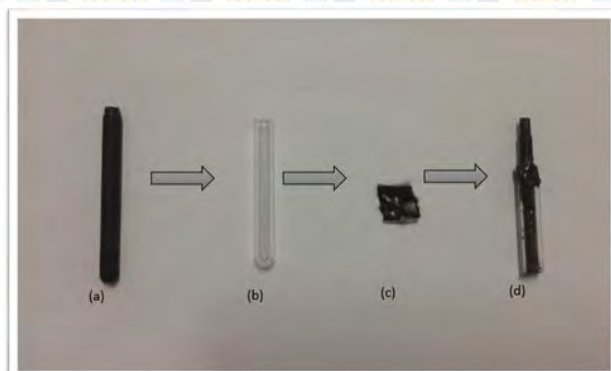
- A. Pengujian CV dalam penelitian ini menggunakan larutan elektrolit KOH 1M untuk mengetahui ECSAs dan nilai kapasitansi elektrokatalis carbon cloth-PdAu-*Graphene*. Adapun langkah pembuatan larutan ini adalah sebagai berikut.
 - a. Menimbang padatan 5,6 gram KOH.
 - b. Melarutkan 5,6 gram KOH di dalam aquades 100 mL.
 - c. Mengaduk hingga padatan larut sempurna.
- B. Pengujian CV dalam penelitian ini menggunakan larutan elektrolit KOH+Methanol 1M untuk mengetahui kemampuan elektrokatalis dalam mengoksidasi methanol. Adapun langkah pembuatan larutan ini adalah sebagai berikut.
 - a. Menimbang padatan 5,6 gram KOH.



- b. Melarutkan 5,6 gram KOH di dalam aquades 100 mL.
- c. Mengaduk hingga padatan larut sempurna hingga terbentuk larutan KOH 1 M.
- d. Mengambil methanol 4mL
- e. Mengencerkan methanol 4mL oleh KOH 1M

III.4.3.2. Pembuatan eletroda kerja

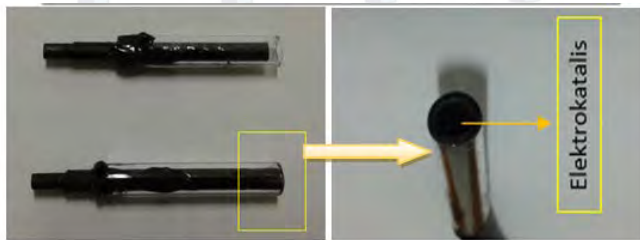
Preparasi elektroda yang digunakan pada pengujian CV adalah sebagai berikut. Menyiapkan batang karbon dari baterai ukuran AAA yang berdiameter 0,58 cm membungkus batang karbon tersebut menggunakan kabel shrinkage diameter 5 cm seperti pada **Gambar 3.12 (a)**, selanjutnya dimasukkan kedalam tabung kaca diameter 0,6 cm dengan tinggi sebesar 3,5 cm pada **Gambar 3.12 (b)** dengan menyisihkan sedikit ruang untuk spesimen elektrokatalis carbon cloth-graphene-PdAu, lalu diberikan lem secukupnya agar batang karbon melekat sepenuhnya pada tabung kaca. Lalu elektrokatalis carbon cloth-graphene-PdAu pada **Gambar 3.12 (c)** dipotong kecil-kecil, dicampur dengan parafin 5% dipanaskan pada temperatur 160°C, kemudian dipekatkan ke dalam sisa tabung kaca yang tidak diisi oleh batang karbon pada bagian bawah yang seperti pada **Gambar 3.12 (d)** berikut ini.





Gambar 3.12. Gambar preparasi elektroda untuk pengujian CV

Berikut adalah gambar perbesaran dari elektroda sebelum dan sesudah diberikan elektrokatalis PdAu/*Graphene*. Dapat dilihat pada **Gambar 3.13**.



Gambar 3.13. Perbesaran elektroda sebelum dan sesudah ada elektrokatalis.

III.5. Rancangan Penelitian

Penelitian yang akan dilakukan mengikuti rancangan berikut.

Tabel 3. 2. Tabel rancangan penelitian

Material	Temperatur Hidrotermal (°C)	XRD	SEM	CV
Grafit		√	√	
Grafit Oksida		√	√	
Graphene	160	√	√	
	180	√	√	
	200	√	√	
Pd-Au/ <i>Graphene</i>		√	√	√



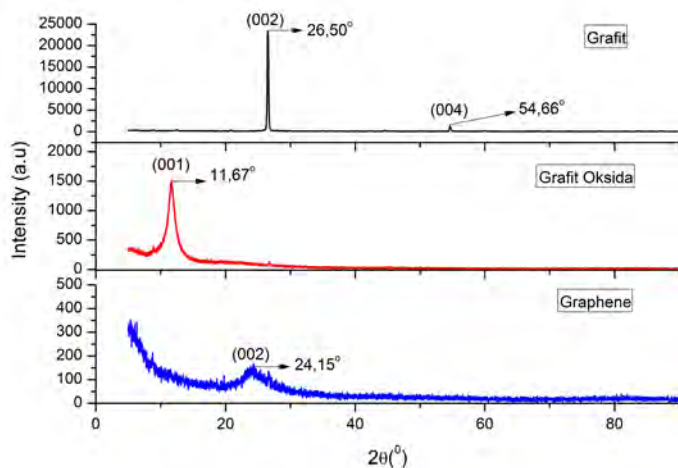
(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB IV

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

IV.1 Pengujian X-Ray Diffractometry (XRD)

Pengujian XRD yang dilakukan untuk mengamati struktur grafit, grafit oksida, *graphene*, serta carbon cloth-graphene-PdAu sebagai elektrokatalis DMFC. **Gambar 4.1** menunjukkan perbedaan hasil XRD antara grafit, grafit oksida, dan *graphene*.



Gambar 4. 1. Pola XRD grafit, grafit oksida, dan graphene

Dari gambar di atas dapat diketahui bahwa grafit mempunyai peak (002) yang sangat tajam, grafit ini memiliki struktur kristal heksagonal, pada posisi $2\theta = 26,50^{\circ}$, dan peak (004) yang lemah pada posisi $54,66^{\circ}$ sesuai dengan (ICDD 03-065-6212). Saat proses oksidasi pada grafit selesai dilakukan, terbentuk grafit oksida dengan peak (001) pada posisi $11,67^{\circ}$ sementara peak (002) dan (004) menghilang. Peak yang terbentuk pada grafit oksida cukup tajam namun intensitasnya lebih rendah



daripada peak (002) yang ada pada grafit. Kemudian setelah proses reduksi selesai dilakukan, terbentuk *graphene* dengan peak (002) dimana mempunyai profil peak yang lebar pada posisi $\sim 23\text{--}24^\circ$. Pola XRD grafit oksida dan *graphene* terlihat sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh (Liu, Huang, & Wang, 2013) pada **Gambar 2.7**. Namun, peak yang terbentuk pada *graphene* mempunyai intensitas yang sangat rendah dibanding dengan grafit oksida sehingga *graphene* cenderung bersifat amorf. Dibuktikan juga dengan nilai FWHM yang semakin besar, maka cenderung semakin amorf. FWHM merupakan lebar dari setengah tinggi peak yang dihasilkan.

Perhitungan jarak antar layer (d_{spacing}) dari grafit, grafit oksida, dan grafena dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan 4.1. dan ditabelkan pada tabel 4.1.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4.1)$$

d_{002} = Jarak antar layer (\AA)

λ = Panjang gelombang (1.54 \AA)

θ = Sudut difraksi ($^\circ$)

Tabel 4. 1. Hasil perhitungan peak pada grafit, grafit oksida, dan *graphene*

Material	$2\theta(^\circ)$	$d_{\text{spacing}} (\text{\AA})$	FWHM	Intensity
Grafit	26,50	3,37	0,20	23408
Grafit Oksida	11,67	7.58	0.30	1502
Graphene	24,15	3,68	0,94	158

Tabel 4.1 menunjukkan bahwa terjadi peningkatan jarak antar layer (d_{spacing}) dari grafit ke grafit oksida. Hal ini terjadi

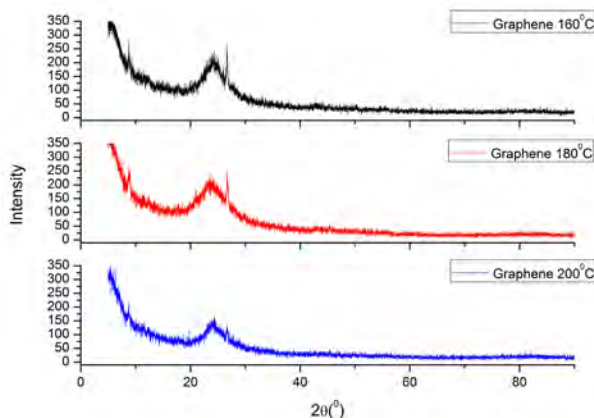


LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

akibat terbentuknya gugus fungsional oksigen dan peningkatan kadar air di lapisan grafit oksida karena adanya proses oksidasi. Kemudian pada *graphene*, nilai jarak antar layer menurun mendekati nilai dari grafit dimana mengindikasikan hilangnya gugus fungsional oksigen dan air dikarenakan proses oksidasi, sehingga diperoleh struktur *graphene* yang hanya berisi atom karbon, sebagaimana halnya grafit. Tetapi, nilai jarak antar layer masih lebih besar daripada grafit yang mengindikasikan bahwa masih ada sedikit gugus fungsional yang tersisa yakni oksigen, hasil ini akan didukung oleh hasil EDX, yang masih terdapat gugus fungsional oksigen pada *graphene*.

Perbandingan hasil pola XRD dilakukan untuk mengetahui pengaruh variasi temperatur hidrotermal terhadap karakterisasi *graphene* seperti pada **Gambar 4.2** dan **Tabel 4.2**. Berdasarkan **Gambar 4.2**, dapat dilihat dengan temperatur hidrotermal yang semakin tinggi menghasilkan pola hasil XRD yang sedikit berbeda dimana terdapat pergeseran posisi peak (002) dan penurunan intensitas yang berarti semakin amorf. Struktur *graphene* yang dihasilkan oleh temperatur hidrotermal 160°C memiliki tingkat kristalinitas yang paling tinggi dibandingkan temperatur hidrotermal 180°C dan 200°C. Tingkat kristalinitas meningkat seiring dengan meningkatnya intensitas seperti yang telah disebutkan oleh Hye-Min Yoo (2011).



Gambar 4.2. Perbandingan pola hasil XRD graphene dengan variasi temperatur hidrotermal

Tabel 4.2. Perbandingan posisi 2θ , d -spacing, dan intensitas graphene dengan temperatur hidrotermal pada peak (002)

Temperatur Hidrotermal ($^{\circ}\text{C}$)	2θ ($^{\circ}$)	d -spacing (\AA)	Intensitas
160	24,25	3.66	244
180	24.05	3.70	239
200	24.15	3.68	158

Hasil XRD *graphene* dengan perubahan temperatur hidrotermal 160°C , 180°C dan 200°C memiliki d -spacing dengan rentang ~ 3.6 - 3.7 \AA dengan posisi peak 2θ ~ 23 - 24° . Hal ini membuktikan bahwa grafit oksida telah berhasil tereduksi menjadi *graphene*. Seiring dengan naiknya temperatur hidrotermal, posisi 2θ pada peak (002) bergeser sehingga jarak antar layer menjadi lebih besar. *Graphene* dengan temperatur hidrotermal 160°C memiliki jarak antar layer yang paling kecil

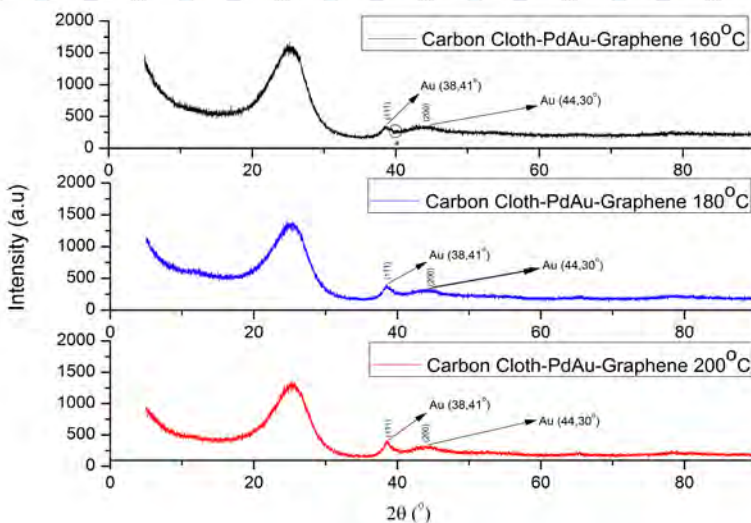


LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

dan *graphene* dengan temperatur hidrotermal 180°C memiliki jarak antar layer yang paling besar. Artinya jika jarak antar layer semakin besar, maka masih terdapat gugus fungsional misal oksigen pada strukturnya. Dari data d_{spacing} pada **Tabel 4.2** didapatkan nilai d_{spacing} paling kecil adalah pada temperatur hidrotermal *graphene* 160°C. Intensitas yang paling tinggi pada variasi temperatur hidrotermal 160°C, ini berarti pada variasi temperatur hidrotermal 160°C, *graphene* memiliki sifat kristalinitas yang paling tinggi. Pada **Gambar 4.2** setiap variasi temperatur hidrotermal terdapat peak pada posisi 26,6° dan 8°C. Ini menunjukkan bahwa masih adanya grafit dan grafit oksida yang belum tereduksi. Namun intensitas grafit dan grafit oksida yang paling rendah adalah pada variasi temperatur hidrotermal 200°C.

Hasil pengujian XRD pada variasi temperatur hidrotermal pada elektrokatalis *graphene*-PdAu. Berikut adalah hasil pengujian XRD pada elektrokatalis:





Gambar 4.3. Perbandingan pola XRD pada variasi temperatur hidrotermal pada elektrokatalis Graphene-PdAu

Dapat dilihat pada **Gambar 4.3**, terdapat peak Au yang muncul pada $38,41^\circ$ pada bidang (111) dan $44,30^\circ\text{C}$ pada bidang (200). Struktur kristal berbentuk kubik berdasarkan ICDD 00-004-0784. Peak Pd muncul, namun sangat kecil intensitasnya, karena kadar Pd terlalu kecil dapat dilihat pada hasil EDX, kuantitas Au jauh lebih besar daripada Pd. Seperti pada penelitian Adriana (2012), dengan perbandingan alloy Pd:Au 30:70, dari hasil XRD, tidak memunculkan peak Pd. Mengingat perbandingan PdAu yang digunakan dalam penelitian ini adalah alloy dengan perbandingan 20 : 80. Massa PdAu yang terdeposisi pada carbon cloth graphene adalah sebesar 6,6 mg, dimana massa Pd adalah sebesar 1,32 mg, sedangkan massa Au sebesar 5,28 mg. Maka dapat dikatakan bahwa kandungan Pd sangat sedikit jika dibandingkan Au. Seperti pada penelitian Chiajen Hsu (2012), dengan loading Pd sedikit maka intensitasnya juga semakin kecil dan tidak terlihat. Diindikasikan adanya peak yang tidak simetris pada posisi sudut difraksi 40° adalah peak Pd. Keberadaan Pd-Au ini juga akan didukung dengan pengujian EDX.

Jika dibandingkan dengan **Gambar 4.2** dapat dilihat intensitas graphene semakin naik dengan adanya katalis PdAu sedangkan peak grafit dan grafit oksida menghilang pada hasil XRD elektrokatalis PdAu/graphene, ini disebabkan karena saat proses pembuatan elektrokatalis PdAu/graphene menggunakan proses ultrasonifikasi graphene bersama carbon cloth, karena proses ultrasonifikasi disini berperan dalam memecah grafit oksida menjadi graphene oksida. Sehingga grafit dan grafit oksida sepenuhnya terbentuk menjadi graphene.

Pada **Gambar 4.3** terlihat elektrokatalis dengan graphene variasi temperatur hidrotermal 160°C memiliki struktur paling kristalin, dapat dilihat dari intensitasnya yang paling tinggi



dibandingkan elektrokatalis dengan *graphene* variasi temperatur hidrotermal 180°C dan 200°C.

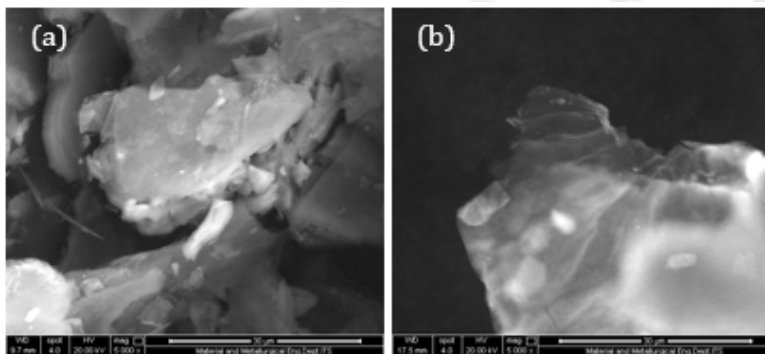
Material dengan nilai intensitas yang tinggi mempunyai sifat kristalin yang tinggi pula. Apabila suatu material mempunyai sifat kristalin yang baik maka susunan atomnya lebih teratur, rapi, serta memiliki arah orientasi tertentu. Hal ini mempengaruhi sifat material tersebut, termasuk konduktifitas listriknya. Material dengan susunan atom yang teratur, electron akan lebih cepat mengalir sehingga mengakibatkan material memiliki sifat konduktifitas listrik yang baik (Hanung, 2015) Sifat konduktivitas ini juga didukung dengan hasil pengujian FPP oleh Nurdiansyah (2014) yang menyatakan hasil konduktivitas tertinggi pada temperatur 160°C. Berikut nilai perbandingan 20 dan nilai intensitas elektrokatalis 160°C, 180°C, 200°C dapat dilihat pada **Tabel 4.3**.

Tabel 4.3. Perbandingan 20 dan Intensitas pada Elektrokatalis

Temperatur Hidrotermal (°C)	2θ (°)	Intensitas
160	25,21	1645
180	25,33	1394
200	25,33	1352

IV.2 Pengujian Scannning Electron Microscope (SEM)

Berikut adalah hasil pengamatan morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Proses sintesa *graphene* dimulai dari sintesa grafit menjadi grafit oksida kemudian menjadi *graphene* oksida dan selanjutnya menjadi *graphene*.



Gambar 4.4. Morfologi permukaan (a) grafit dan (b) grafit oksida berdasarkan SEM dengan perbesaran 5000x

Gambar 4.4 (a) merupakan morfologi grafit yang berasal serbuk grafit. Grafit adalah lembaran *graphene* yang bertumpuk-tumpuk sehingga terlihat sangat padat dan memiliki morfologi yang berbentuk serpihan / *flakes* yang tersebar dan tidak beraturan. **Gambar 4.4 (b)** merupakan morfologi grafit oksida yang sangat berbeda dengan grafit. Hal ini dikarenakan proses oksidasi dan drying yang membuat struktur grafit oksida berbentuk lembaran tipis. Setelah proses reduksi lebih lanjut, grafit oksida berubah menjadi *graphene*. Pada **Gambar 4.5**, nampak bahwa morfologi *graphene* berupa lembaran-lembaran sangat tipis yang terbentuk akibat pengelupasan kimia dari grafit oksida.

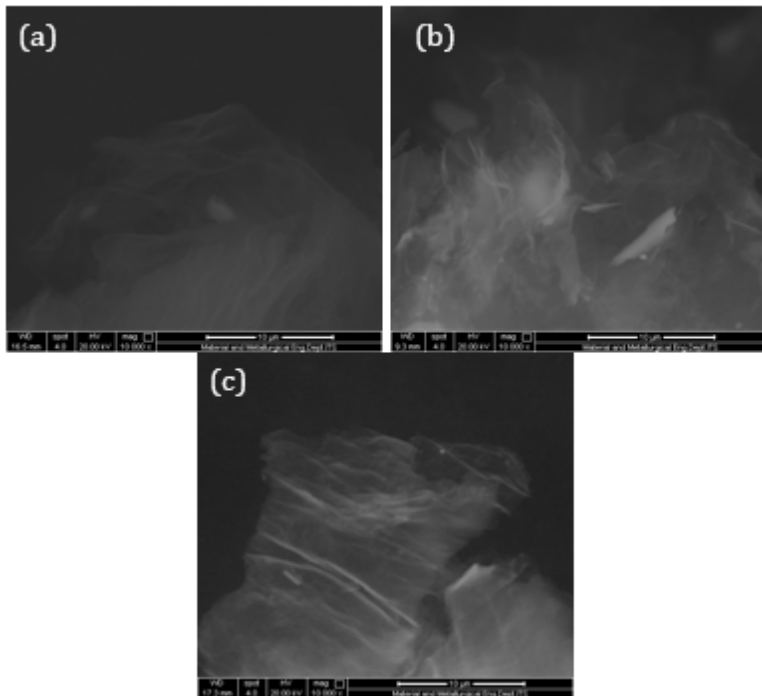
Pada **Gambar 4.5** dapat dilihat perbandingan morfologi *graphene* hasil dari variasi temperatur hidrotermal 160°C, 180°C, dan 200°C. Temperatur hidrotermal 160°C menghasilkan morfologi *graphene* yang paling tipis dan ransparan dibandingkan pada tempertaur 180°C dan 200°C. Temperatur hidrotermal 200°C menghasilkan morfologi *graphene* yang paling tebal. Temperatur hidrotermal mempengaruhi struktur dan morfologi *graphene* yang



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

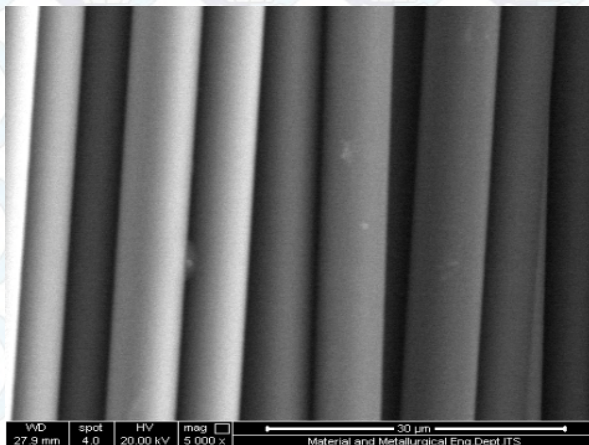
dihasilkan. Temperatur hidrotermal semakin tinggi terlihat semakin menggumpal. Morfologi dari lembaran *graphene* semakin menebal seiring dengan meningkatnya temperatur hidrotermal, hal ini juga didukung dari intensitas hasil pengujian XRD pada *graphene* yang semakin menurun seiring dengan meningkatnya temperatur hidrotermal.



Gambar 4.5. Morfologi permukaan graphene dengan variasi temperatur hidrotermal (a) 1600C, (b) 1800C, dan (c) 2000C berdasarkan SEM dengan perbesaran 10000x



Lapisan tipis ini bisa dikatakan sebagai *single layer of Graphene* karena memiliki hasil morfologi SEM yang mirip dengan hasil pengujian yang dilakukan Zhou dkk (2009) yang menyertakan hasil pengujian TEM dan AFM, dimana ketebalan berkurang dari grafit oksida menjadi graphene. Ketebalan grafit oksida sebesar 1,5 nm sedangkan ketebalan graphene 0,8 nm. Disini nampak bahwa adanya penipisan setelah proses hidrotermal. Adapula penelitian oleh Xiaochen Dong, dkk (2010) yang memiliki hasil morfologi SEM sama dengan penelitian ini menerangkan bahwa dari uji AFM bisa dikatakan graphene ini berbentuk *single layer*.



Gambar 4.6. Carbon Cloth Perbesaran 5000x

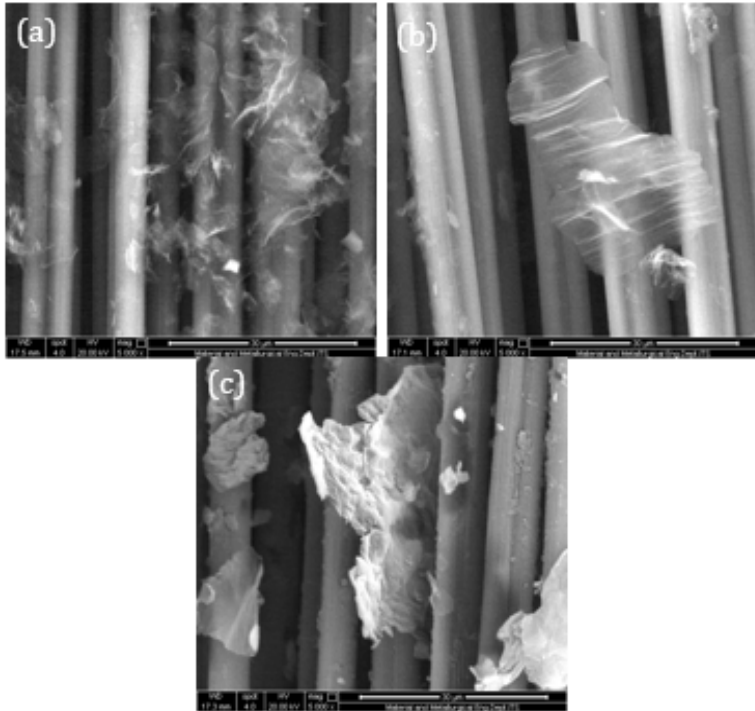
Sebelum dilakukan proses sputtering untuk pembuatan elektrokatalis, graphene di ultrasonifikasi terlebih dahulu ke carbon cloth untuk memudahkan proses sputtering dan proses penyiapan elektroda untuk pengujian CV (Cyclic Voltamogram). **Gambar 4.6** menunjukkan carbon cloth yang akan dijadikan



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

tempat untuk *graphene* berikatan secara mekanik. Carbon cloth ini berupa anyaman serat carbon.

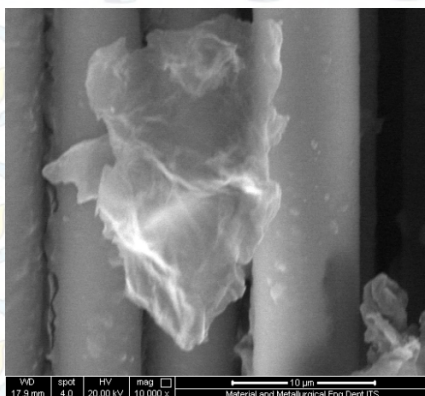


Gambar 4.7. *Graphene* dengan Variasi (a) 160°C (b) 180°C (c) 200°C pada Carbon Cloth

Gambar 4.7 menunjukkan *graphene* yang sudah diultrasonifikasi pada carbon cloth dengan variasi temperatur hidrotermal 160°C, 180°C, dan 200°C. Terlihat *graphene* yang menempel pada carbon cloth (**Gambar 4.7a**) 160°C paling tipis dibandingkan (**Gambar 4.7b**) 180°C dan (**Gambar 4.7c**) 200°C.



Ikatan antara graphene dan carbon cloth ini merupakan ikatan mekanik yang cukup kuat.



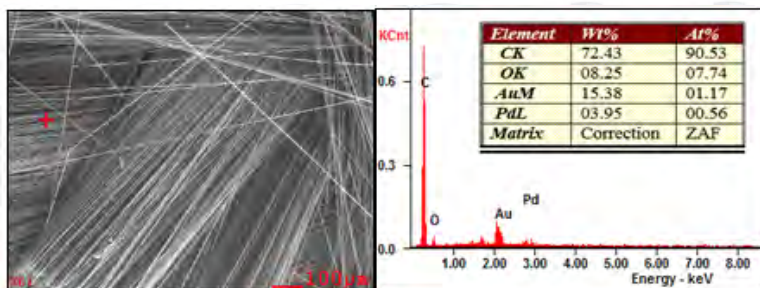
Gambar 4.8. Carbon Cloth-Graphene-PdAu (Elektrokatalis)
Perbesaran 10000x

Gambar 4.8 menunjukkan carbon cloth graphene yang sudah di sputtering dengan PdAu. PdAu terlihat sebagai titik yang berukuran nano yang menempel pada graphene. Untuk mengetahui adanya PdAu, dilakukan pengujian EDX. Berikut hasil pengujiannya dapat dilihat pada **Gambar 4.9**. Data ini menunjang adanya peak Pd dan Au pada hasil pengujian XRD.



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*



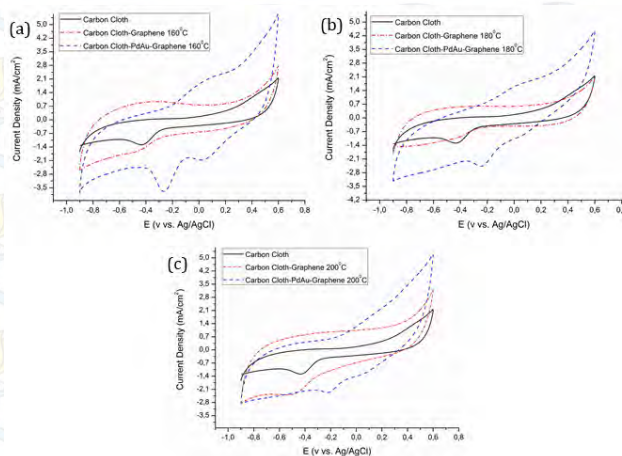
Gambar 4.9. Hasil Pengujian SEM-EDX Elektrokatalis (Carbon Cloth-Graphene-PdAu)

Hasil EDX ini menunjukkan adanya unsur C (72.43%), O (08.25%), Au (15.38%), dan Pd (3.95%). Ini membuktikan bahwa PdAu sudah menempel pada spesimen carbon cloth graphene. Disini masih terlihat adanya gugus oksigen pada hasil pengujian EDX, yang seharusnya sudah tidak ada pada graphene. Unsur ini merupakan sisa gugus fungsional oksigen yang belum tereduksi dari graphene oksida.

IV.3 Pengujian Cyclic Voltamograms (CV)

IV.3.1 Perhitungan Luas Permukaan Aktif (ECSAs)

Berikut ini adalah hasil pengujian cyclic voltamograms dalam larutan KOH 1 M dengan scan rate 50mV/s dan range potensial -0,9V hingga 0,6V. Dari kurva yang dihasilkan dapat ditentukan luas permukaan aktif dari elektrokatalis yang disebut ECSAs (Electrochemical Active Surface Area). Pada gambar 4.9 dibawah ini terdapat perbandingan luas permukaan aktif antara carbon cloth (CC), CC-Graphene, CC-Graphene-PdAu pada temperatur 160°C, 180°C, dan 200°C.



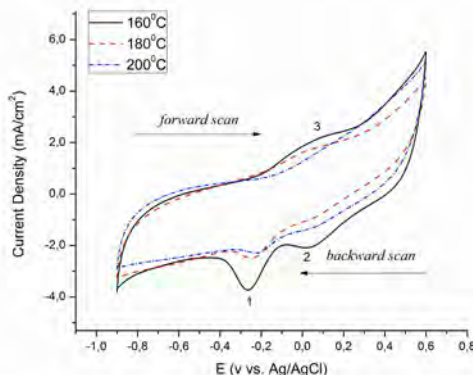
Gambar 4.10. Perbandingan Luas Permukaan Aktif dari Elektrokatalis Temperatur Hidrotermal
(a) 160°C, (b) 180°C, (c) 200°C

Pada **Gambar 4.9**, elektrokatalis Carbon Cloth-Graphene-PdAu memiliki luas permukaan aktif yang paling besar. Luas permukaan aktif ini mulai melebar signifikan saat penambahan graphene, mengingat graphene disini memiliki luas permukaan aktif yang cukup tinggi (Sing, Joung, Zha, Das, Kondaker, & Seal, 2011)



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*



Gambar 4.11. Kurva cyclic voltamograms dalam larutan KOH 1M dengan scan rate 50mV/s

Pada **Gambar 4.11** ditunjukkan adanya perbandingan hasil CV dari variasi temperatur hidrotermal pada elektrokatalis. Pada setiap variasi temperatur terdapat 1 peak pada forward scan (anodic peak) dan 2 peak pada backward scan (cathodic peak).

Z.X. Liang (2008) pada peak 3 dengan potensial 0,1 V menunjukkan terjadinya pembentukan PdAuO pada permukaan katalis. Pd mengadsorpsi gugus OH untuk pembentukan PdAuO hingga mencapai valensi tertinggi seperti yang dituliskan pada reaksi 4.1 hingga 4.3 berikut ini:



Adsorpsi OH⁻ sudah dimulai jauh dari potensial negatif sebelum potensial onset dari oksidasi palladium. Pada kasus ini



adsorpsi OH⁻ tumpang tindih dengan *hydrogen desorption* yang ditunjukkan pada peak 3.

Peak pada backward scan ditunjukkan dengan angka 1 dan 2, peak 1 pada potensial -0,25 V ini menunjukkan reduksi PdAuO menjadi PdAu. Reaksinya dapat dituliskan pada persamaan 4.4 berikut ini.



Sedangkan peak 2 pada potensial 0,1 V menunjukkan adsorpsi hidrogen (Z.X. Liang, 2008).

Menurut Mingrui Liu (2015), ECSAs dapat dihitung dari nilai area reduksi oksigen PdAuO menjadi PdAu pada potensial -0,25 V. Adapun rumus ECSAs sebagai berikut.

$$\text{ECSAs} = \frac{Q}{0,21 \times [\text{PdAu}]} \quad (4.5)$$

Dimana,

ECSAs : Luas Permukaan Aktif (cm²/mg)

Q : Jumlah muatan tiap waktu dalam luasan tertentu (mC/cm²)

[PdAu] : Loading katalis dalam luasan tertentu (mg/cm²)

$$Q = \frac{\int_{\text{v}}^{\text{I}} \text{dV}}{A} \quad (4.6)$$

Dimana,

Q : Jumlah muatan tiap waktu dalam luasan tertentu (mC/cm²)



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

- V : Potensial sel (volt)
I : Arus (Ampere)
 v : Scan rate (V/s)
A : Luas elektoda yang tercelup (cm^2)

Dimana $\int I dV$ diperoleh dari hasil intergal luasan peak aplikasi origin. Hasil perhitungan dapat ditabel kan pada tabel berikut ini.

Tabel 4.4. Perbandingan nilai ECSAs pada masing-masing variasi temperatur pada elektrokatalis carbon cloth PdAu.

Temperatur Hidrotermal ($^{\circ}\text{C}$)	Q (mC/cm^2)	ECSAs (cm^2/mg)
160	4,98	3,60
180	2,16	1,56
200	1,86	1,34

Nilai Q bisa didapat dari luasan peak pada *hydrogen adsorption* pada *cathodic scan* dibagi dengan scan rate dan luasan elektroda yang tercelup. Luasan elektode yang tercelup dalam larutan elektrolit adalah sebesar $0,2826 \text{ cm}^2$. Nilai ECSAs pada masing-masing variasi temperatur Hidrotermal 160°C , 180°C , dan 200°C secara berurutan adalah sebesar $3,60 \text{ cm}^2/\text{mg}$, $1,56 \text{ cm}^2/\text{mg}$, dan $1,34 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Nilai ECSAs tertinggi didapat dari elektrokatalis dengan graphene temperatur hidrotermal 160°C . Dari hasil analisa XRD didapatkan hasil pengujian terbaik mengarah ke temperatur hidrotermal 160°C . Dari sifat kristalinitas yang paling tinggi yang dapat meningkatkan aktivitas elektrokimianya sehingga memiliki nilai ECSAs yang tertinggi sesuai dengan penelitian Hye-Min Yoo (2011). Hasil penelitian Jing-Jing (2014), diperoleh nilai ECSAs sebesar $328,1 \text{ cm}^2/\text{mg}$. Jika dibandingkan dengan penelitian ini, maka nilai ECSAs ini masih sangat jauh.



IV.3.2 Perhitungan Nilai Kapasitansi

Untuk menentukan elektrokatalis tersebut dapat menyimpan muatan dan elektron, maka dapat digunakan rumus menghitung nilai kapasitansi spesifik yakni sebagai berikut.

$$C = \frac{\int I dV}{2 w \gamma \Delta E} \quad (4.7)$$

Dimana :

C = Kapasitansi Spesifik (Farad/gram)

I = Arus (Ampere)

w = Massa Graphene (gram)

γ = Scan Rate (V/s)

ΔE = Potential Window (Volt)

Didapatkan nilai kapasitansi pada masing-masing variasi temperatur hidrotermal adalah sebagai berikut pada **Tabel 4.4** dibawah ini. Diketahui scan rate adalah sebesar 0,05 volt, sedangkan potensial window sebesar 1,5 volt. Sedangkan massa graphene adalah sebesar 0,0005 gram.

Tabel 4.5. Perbandingan nilai kapasitansi dari masing-masing variasi hidrotermal

Temperatur Hidrotermal (°C)	$\int I dV$	Kapasitansi spesifik (F/g)
160	0,00163	21,82
180	0,00142	18,91
200	0,00141	18,78



Dari hasil kapasitansi spesifik pada **Tabel 4.4** diatas, diketahui nilai kapasitansi paling besar adalah pada elektrokatalis dengan variasi temperatur hidrotermal 160°C yakni 21,82 F/g. Nilai kapasitansi ini berbanding lurus dengan luas permukaan aktif, semakin luas permukaan aktif maka semakin banyak elektron atau muatan yang menempel dan tersimpan pada benda kerja. Sehingga jika diberi tegangan, maka arus yang dihasilkan semakin tinggi.

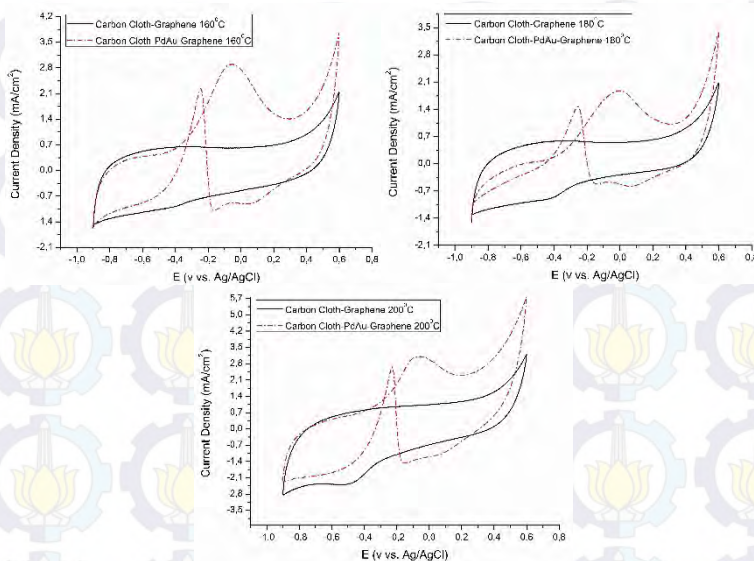
IV.3.3 Oksidasi Methanol Elektrokatalis PdAu-Graphene

Dibawah ini menunjukkan hasil pengujian cyclic voltamogram elektrokatalis dalam larutan elektrolit KOH 1M + Methanol 1M dengan scan rate 50mV/s. Pengujian dimaksudkan untuk mengetahui kemampuan elektrokatalis (carbon cloth-Graphene-PdAu) dalam mengoksidasi methanol.

Jika elektrokatalis ini dibandingkan dengan carbon cloth-graphene tanpa Pd-Au, maka peak oksidasi methanol tidak akan muncul karena tidak ada katalis Pd-Au yang mengoksidasi methanol. Jika tidak ada Pd-Au maka tidak akan ada aktivitas elektrokimia yang bisa meningkatkan aktivitas elektrokatalis pada carbon cloth graphene. Seperti terlihat pada **Gambar 4.12** dibawah ini.

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/Graphene



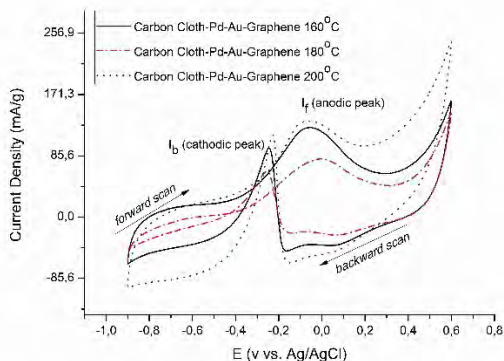
Gambar 4.12. Perbandingan kemampuan oksidasi methanol Carbon Cloth-Graphene dengan Carbon Cloth-PdAu-Graphene temperatur (a) 160°C (b) 180°C, dan (c) 200°C

Berikut adalah hasil pengujian cyclic voltamogram pada elektrokatalis dengan variasi temperatur 160°C, 180°C, 200°C. Dapat dilihat pada **Gambar 4.13** berikut ini.



LAPORAN TUGAS AKHIR

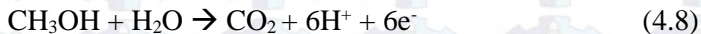
Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*



Gambar 4.13. Perbandingan Kurva Elektrokatalis dengan variasi temperatur hidrotermal 160°C 180°C dan 200°C dalam larutan KOH + Methanol 1M *scan rate* 50mV

Dari kurva tersebut, nampak adanya peak anodik dan katodik. Peak anodik (I_a , forward scan) merepresentasikan adanya oksidasi methanol menjadi karbondioksida, sedangkan peak katodik (I_b , backward scan) merepresentasikan oksidasi karbon monoksida menjadi karbon dioksida. Berdasarkan reaksi oksidasi methanol dari elektrokatalis Pt oleh Chien-Te Hsieh, (2008) maka reaksi oksidasi methanol dengan elektrokatalis Pd-Au dapat ditulis sebagai berikut.

Reaksi yang terjadi pada forward scan :



Reaksi yang terjadi pada backward scan :





Berdasarkan **Gambar 4.13** diatas, nilai I_f/I_b dan densitas arus dapat ditabelkan pada **Tabel 4.6**.

Tabel 4.6. Perbandingan I_f/I_b dan densitas arus pada elektrokatalis

Temperatur Hidrotermal ($^{\circ}\text{C}$)	Current Density (mA/gr)	I_f (A)	I_b (A)	I_f/I_b
160	124,85	$8,24 \times 10^{-4}$	$6,38 \times 10^{-4}$	1,29
180	80,91	$5,34 \times 10^{-4}$	$4,21 \times 10^{-4}$	1,25
200	134,39	$8,87 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-4}$	1,17

Secara berurutan nilai densitas arus yang paling besar dihasilkan pada temperatur hidrotermal 200°C (mA/gr) $> 160^{\circ}\text{C}$ (124,85 mA/gr) $> 180^{\circ}\text{C}$ (80,91 mA/gr). Namun nilai I_f/I_b saat temperatur hidrotermal 200°C sangat rendah yakni 1,17. Oleh karena itu, hasil yang optimum diperoleh pada temperatur 160°C , karena disamping nilai I_f/I_b paling besar yakni 1,29, nilai densitas arusnya juga terbesar kedua setelah temperatur 200°C dan hanya memiliki selisih 10 mA/gr jika dibandingkan densitas arus dari elektrokatalis variasi temperatur 200°C . Kesimpulan ini juga didukung oleh hasil pengujian sebelumnya yaitu XRD, hasil XRD mengatakan yang memiliki kemampuan elektrokimia paling baik adalah pada temperatur 160°C yang menunjukkan sifat kristalinitas paling tinggi. Pada variasi temperatur hidrotermal 160°C ini juga didapatkan nilai ECSAs yang tertinggi.

I_f/I_b adalah perbandingan antara arus pada *anodic peak* dengan *cathodic peak*. Nilai ini juga dapat dijadikan parameter untuk evaluasi aktivitas oksidasi methanol. Semakin besar nilai perbandingan ini maka dapat dikatakan semakin sempurna oksidasi methanol untuk menjadi karbodioksida. Di samping itu,



LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

nilai perbandingan ini merefleksikan fraksi katalis yang tidak terkontaminasi CO dan dapat digunakan untuk mengukur toleransi katalis terhadap kontaminasi CO.

Untuk mengetahui elektrokatalis dengan aktivitas elektrokimia yang lebih baik, digunakan uji CV hingga 100 *cyclic*. Dilihat seberapa stabil elektrokatalis tersebut mengoksidasi methanol dalam 100 *cyclic*.

Tabel 4.7. Perbandingan Nilai onset dan I_f/I_b pada siklus ke 1 dan 60

Temperatur Hidrotermal (°C)	Onset Potensial (V vs. Ag/AgCl)	I_f/I_b 1 st cycle	I_f/I_b 60 th cycle
160	-0,587	1,12	0,69
180	-0,416	1,55	0,76
200	-0,412	1,15	1,35

Elektrokatalis dengan variasi temperatur hidrotermal 160°C yang memiliki kemampuan oksidasi methanol paling baik. Sebagai pendukung, nilai onset juga dapat mengindikasikan permulaan aktivitas oksidasi metanol. Nilai onset semakin rendah maka elektrokatalis tersebut semakin baik, karena dengan hanya diberi potensial yang rendah, elektrokatalis tersebut sudah bisa mengoksidasi methanol. Dapat dilihat pada **Tabel 4.7**, nilai onset terendah pada temperatur hidrotermal 160°C yakni -0,587V. Nilai onset berturut-turut dari terkecil adalah -0,587 (160°C) < -0,416 (180°C) < -0,412 (200°C).

Dari nilai onset juga dapat diperoleh besaran energi Gibbs (ΔG). Energi bebas Gibbs adalah energi yang diperlukan untuk mencapai reaksi kesetimbangan. Jika energi Gibbs yang dihasilkan bernilai negatif maka reaksi yang terjadi cenderung spontan sehingga reaksi tersebut dapat berlangsung. Energi bebas Gibbs dapat dihitung dengan rumusan sebagai berikut.



$$\Delta G = - n F \Delta E^{\circ}_{\text{sel}} \quad (4.10)$$

Dimana,

ΔG = Energi Gibbs (kJ/mol)

n = Jumlah muatan elektron yang dihasilkan.

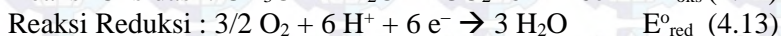
F = Konstanta Faraday, 96500 C/mol

$\Delta E^{\circ}_{\text{sel}}$ = Potensial dimana terjadi reaksi reversibel (Volt)

$\Delta E^{\circ}_{\text{sel}}$ didapatkan dari rumusan sebagai berikut.

$$\Delta E^{\circ}_{\text{sel}} = E^{\circ}_{\text{oks}} + E^{\circ}_{\text{red}} \quad (4.11)$$

Reaksi yang terjadi dapat dilihat dibawah ini pada persamaan **4.12** dan **4.13**



Nilai E°_{oks} pada reaksi oksidasi methanol dapat dilihat pada **Tabel 4.8**, dimana nilai ini di konversi terlebih dahulu ke potensial terhadap hidrogen. Sedangkan nilai E°_{red} dari reaksi reduksi oksigen didapatkan dari tabel potensial standar hidrogen yakni sebesar 1,23 V.

Dari rumusan **4.10** diatas, maka hasil energi bebas Gibbs dapat dilihat pada **Tabel 4.8** ini.

Tabel 4.8.Perhitungan energi bebas Gibbs pada masing-masing variasi temperatur Hidrotermal pada elektrokatalis

Temperatur Hidrotermal (°C)	E°_{Oks} (V vs Ag/AgCl)	E°_{Oks} (V vs SHE)	$\Delta E^{\circ}_{\text{sel}}$	ΔG (kJ/mol)
160	-0,587	-0,843	0,387	-224,07



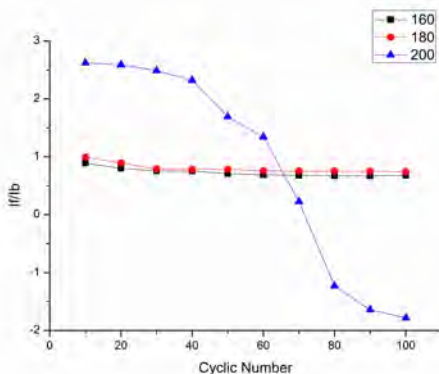
LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*

180	-0,416	-0,672	0,558	-323,08
200	-0,412	-0,668	0,562	-325,39

Dapat dilihat pada **Tabel 4.8**, nilai $\Delta E^{\circ}_{\text{sel}}$ bernilai positif dan energi Gibbs menghasilkan nilai negatif. Ini menunjukkan bahwa reaksi tersebut berjalan spontan. Syarat reaksi dapat berjalan adalah $\Delta E^{\circ}_{\text{sel}} > 0$ dan $\Delta G < 0$.

Berikut pada **Gambar 4.14** kurva yang menampilkan kestabilan elektrokatalis dalam 100 *cyclic*.



Gambar 4.14. Variasi I_f/I_b terhadap cyclic number.

Hasil pengujian CV hingga 100 cycle ini, menunjukkan tingkat kestabilan dari elektrokatalis dalam mengoksidasi methanol, dapat dilihat pada temperatur 160°C dan 180°C mengalami kestabilan dari cyclic 1 hingga 100, berbeda dengan hasil yang ditunjukkan oleh elektrokatalis temperatur 200°C, pada temperatur ini awalnya memiliki nilai I_f/I_b paling tinggi

LAPORAN TUGAS AKHIR

Analisis Pengaruh Temperatur Hidrotermal Pada Sintesa
Material Elektrokatalis Berbahan Pd-Au/*Graphene*



dibandingkan yang lain, tetapi kemampuannya tidak stabil, pada cyclic diatas 70, nilai i_f/i_b menunjukkan angka negatif.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

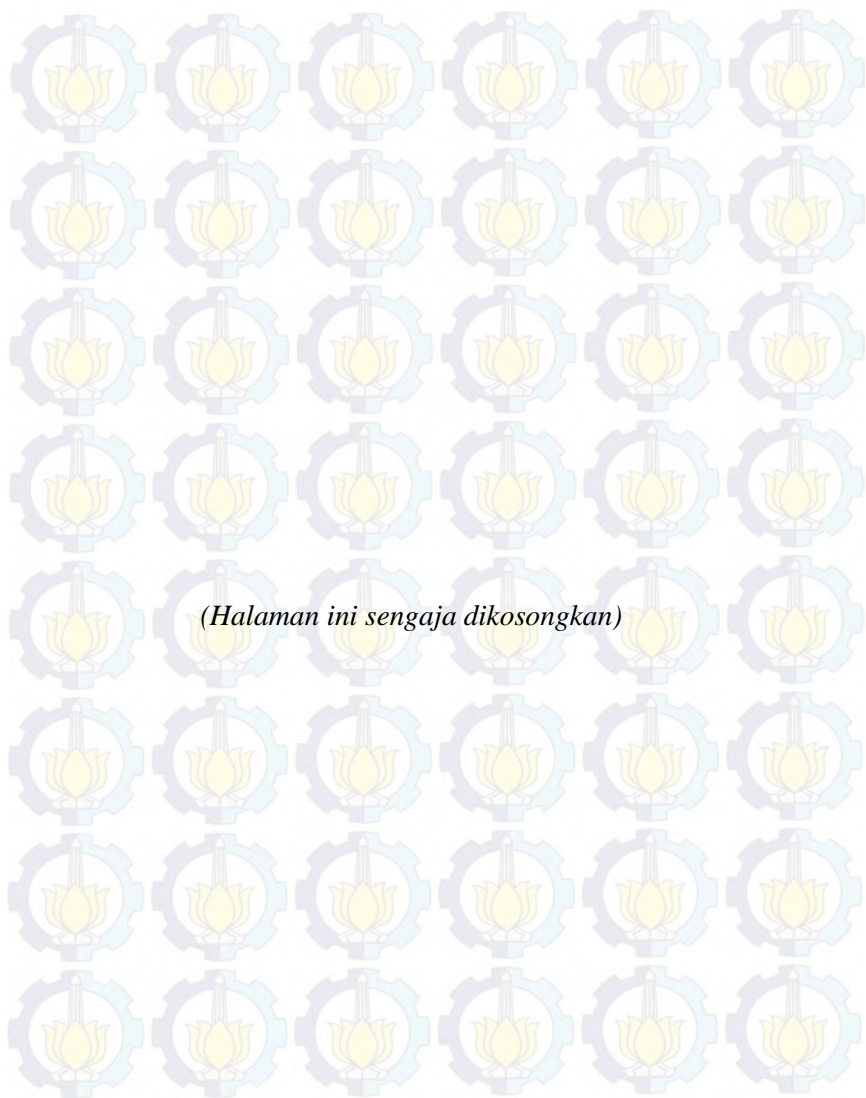
V.1 Kesimpulan

Dari hasil analisa penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa dari hasil pengujian SEM dan XRD telah terbukti sudah terbentuk elektrokatalis PdAu graphene. Sintesa graphene menggunakan metode Hummer lalu mendeposisikan PdAu dengan metode sputtering pada graphene. Diperoleh graphene dengan kualitas yang paling baik berdasarkan analisa SEM dan XRD adalah graphene dengan variasi temperatur hidrotermal 160°C. Elektrokatalis yang memiliki karakteristik unggul adalah elektrokatalis berbahan graphene dengan temperatur hidrotermal 160°C. Dibuktikan dengan hasil pengujian CV (Cyclic Voltamogram). Dari hasil ECSAs menunjukkan elektrokatalis dengan variasi hidrotermal 160°C memiliki hasil terbesar yakni 3,60 cm²/mg. Nilai onset yang diperoleh dari kurva menunjukkan nilai onset terkecil adalah pada variasi temperatur hidrotermal 160°C yakni -0,587V. Dari perhitungan energi Gibbs dapat dikatakan bahwa reaksi berjalan spontan. Sedangkan nilai If/Ib yang paling tinggi adalah pada temperatur hidrotermal 160°C yakni sebesar 1,29 dan densitas arus sebesar 124,85 mA/gr. Untuk tingkat kestabilan hingga 100 siklus, pada temperatur hidrotermal 160°C dapat dikatakan sangat stabil walaupun masih dibawah kestabilan pada variasi temperatur hidrotermal 180°C. Sehingga elektrokatalis berbahan graphene dengan temperatur 160°C ini yang paling menunjang unjuk kerja dari DMFC.

V.2 Saran

Agar didapatkan hasil yang lebih baik pada penelitian ini, saran yang diberikan oleh penulis antara lain:

1. Menggunakan pengujian FPP untuk mengetahui konduktivitas dari material elektrokatalis.
2. Menggunakan sampel yang terpisah untuk pengujian 100 siklus.



DAFTAR PUSTAKA

- Antonino Salvatore Aricò, Vincenzo Baglio, and Vincenzo Antonucci, Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives. Morgantown: National Energy Laboratory.
- Chaundhary, S., Luthra, P. K., & Kumar, A. (2013). Use of Graphene as a Patch Material in comparison to the copper and other Carbon Nanomaterials. *International Journal of Emerging Technologies in Computational and Applied Sciences*, 272-279.
- Chien-Te Hsieh.2008. Fabrication of bimetallic Pt-M (M = Fe, Co, Ni) nanoparticle/carbon nanotube electrocatalyst for direct methanol fuel cells. Taiwan. Departement of Chemical engineering and material science.
- Choi, W., & Lee, J. (2012). *Graphene: Synthesis and Applications*. Boca Ranton: Taylor & Francis Group.
- Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., & Kang, Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Solid State and Materials Sciences*, 52-71.
- Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Nano Micro Small*, 711-723.
- Dey, R. S., Hajra, S., Sahu, R. K., Raj, C. R., & Panigrahi, M. K. (2012). A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide. *Chemistry Communication*, 1787-1789.
- Dong, Xiaochen. Qidan Ling. Ching-Yuan Su. Wei Huang. Wenjing Zhang. Peng Chen. Jianwen Zhao. Lain-Jong Li.(2010) Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties. Advance Article

- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Review*, 228-240.
- EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*. Morgantown: National Energy Laboratory.
- Gao, Y., & Hao, P. (2009). Mechanical properties of monolayer graphene under tensile and compressive loading. *Physica E*, 1561–1566.
- Geng, Z., Zhang, G., Lin, Y., Yu, X., Ren, W. 2012. “A Green and Mild Approach of Synthesis of Highly-Conductive Graphene Film by Zn Reduction of Exfoliated Graphite Oxide”. *Chinese Journal Of Chemical Physic* Vol 5 No 4.
- Hsu, Chiajen. Chienwen Huang. Yaowu Hao. Fuqiang Liu. (2012). Au/Pd core-shell nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity and durability. Department of Materials Science and Engineering, University of Texas at Arlington
- Hye-Min Yoo, Gun-Young Heo and Soo-Jin. Effect of crystallinity on the electrochemical properties of carbon black electrodes Park Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea 2011
- Jamal, Nadrul., Widodo. Purwanto. Bono Pranoto, Verina J. (2008). “Aplikasi Teknik Sputtering untuk Deposisi Katalis Pada PEFC”. Surabaya : ITS
- Jing-Jing Lv, Shan-Shan Li, Ai-Jun Wang. 2014. Monodisperse Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction. China: College of Geography and environmental Science
- Kevin R. Cooper. (2009). *In Situ Pem Fuel Cell Electrochemical Surface Area And Catalyst Utilization Measurement*. Scribner Associates Inc.: *Fuel Cell Magazine*
- Konios, D., Stylianakis, M., Stratakis, E., Kymakis, E. 2014. “Dispersion Behaviour of Graphene Oxide and Reduced

- Graphene Oxide". *Journal of Colloid and Interface Science*, 430: 108-112.
- Liu, P., Huang, Y., & Wang, L. (2013). A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition. *Materials Letters*, 125-128.
- Liu, H., & Zhang, J. (2009). *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cell*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Liu, Mingrui. Cheng Peng. Wenke Yang. 2015. Pd Nanoparticles Supported On Three-Dimensional Graphene Aerogels As Highly Efficient Catalyst For Methanolmelectrooxidation. China : *Electrochimica Acta* 838-846
- Nurdiansah, H., Susanti, D. (2014). Performance of Electric Double Layer Capacitor Electrode from Reduced Graphene Oxide Material Prepared by Zn Reduction Following by Hydrothermal Process. Yogyakarta: International Energy Conference.
- O'Hayre.R., et.al. (2002), "A Sharp Peak in the Performance of Sputtering Platinum Fuel Cell at Ultra Low Platinum Loading", *Journal of Power Sources*, 109 : 483-493.
- Pranoto.B., (2008). Laporan Triwulan Kegiatan "Perancangan dan Pembuatan Sel Tunam Berbahan Dasar Polimer (PEFC)". Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Ketenagalistrikan dan energi Baru Terbarukan (P3TKEBT). Jakarta
- Pratapa, S. 2004. Prinsip-prinsip dan Implementasi Metode Rietveld untuk Analisis Data Difraksi. Surabaya : *Jurusan Fisika FMIPA ITS*
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 1178 - 1271.
- Terrones, M., Botello-Mendez, A. R., Campos-Delgado, J., Lopez-Urias, F., Vega-Cantu, Y. I., Rodriguez-Macias, F. J., et al. (2010). Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defect and application. *Nano Today*, 351-372.

Wu, Zhong- Shuai. dkk (2011) Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* 1, 107-131

Zhou, Yong. Qiaoliang Bao. Lena Ai Ling Tang. Yulin Zhong. Kian Ping Loh (2009). Hydrothermal Dehydration for the “Green” Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. Department of Chemistry, National University of Singapore (NUS)

Z.X. Liang, T.S. Zhao*, J.B. Xu, L.D. Zhu. 2008. Mechanism Study Of The Ethanol Oxidation Reaction On Palladium In Alkaline Media. *Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong SAR, China*

LAMPIRAN

Lampiran 1: JCPDS Palladium

Date: 1/7/2016 Time: 3:37:03 PM User: Teknik Mate File: 03-065-6212

User: Teknik Material

Name and formula

Reference code: 00-005-0681

Mineral name: Palladium, syn
Compound name: Palladium

Empirical formula: Pd
Chemical formula: Pd

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 3.8898
b (Å): 3.8898
c (Å): 3.8898
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10^{-6} pm^3): 58.85
Z: 4.00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Star (S)

Quality:

Comments

Color: Black
Creation Date: 1/1/1970
Modification Date: 1/11/2011
Additional Patterns: See PDF 00-046-1043
Analysis: Spectroscopic analysis shows <0.1% Ag, Si; <0.01% Ca, Cu, Mg, Pt; 0.0001% Pb
Color: Black
Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey Company, Ltd
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, I, 21, (1953)

Peak list

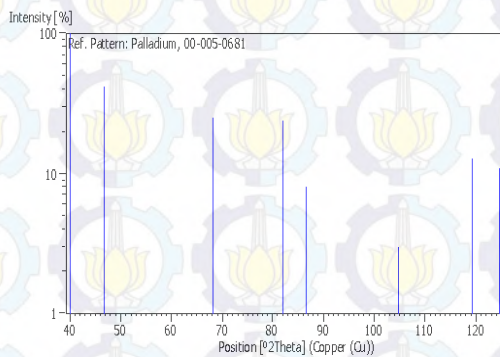
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.24600	40.115	100.0

Date: 1/7/2016 Time: 3:37:03 PM User: Teknik Mate File: 03-065-6212

User: Teknik Material

2	2	0	0	1.94500	46.662	42.0
3	2	2	0	1.37600	68.085	25.0
4	3	1	1	1.17300	82.096	24.0
5	2	2	2	1.12320	86.598	8.0
6	4	0	0	0.97230	104.792	3.0
7	3	3	1	0.89240	119.351	13.0
8	4	2	0	0.86970	124.677	11.0

Stick Pattern



Lampiran 2: JCPDS Grafit

Date: 1/7/2016 Time: 3:36:02 PM User: Teknik Mate File: 03-065-6212

User: Teknik Material

Name and formula

Reference code: 03-065-6212
Compound name: Graphite
Empirical formula: C
Chemical formula: C

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (Å): 2.4640
b (Å): 2.4640
c (Å): 6.7110
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10^{-6} nm^3): 35.29
Z: 4.00

RIR: 2.33

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Forensic
Inorganic
NIST Pattern
Quality: Pigment/Dye
Indexed (I)

Comments

Creation Date: 2/11/2005
Modification Date: 1/26/2011
NIST M3A collection code: L 51002 ST1378 0
Temperature Factor: TF: Anisotropic TF given by author
Minor Warning: No Rfactor reported/abstracted
Unit Cell Data Source: Single Crystal.

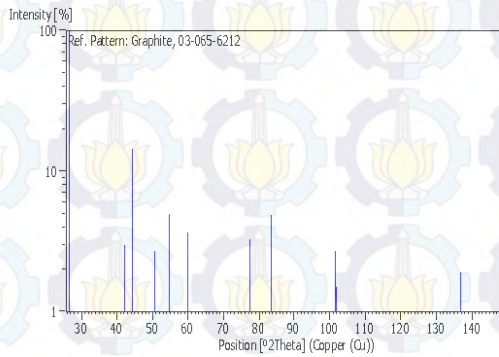
References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure: Trucano, P., Chen, R., *Nature (London)*, 258, 136, (1975)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [deg]	I [%]
1	0	0	2	3.35550	26.543	100.0
2	1	0	0	2.13390	42.321	3.0
3	1	0	1	2.03360	44.517	14.5
4	1	0	2	1.80060	50.656	2.7
5	0	0	4	1.67780	54.660	5.0
6	1	0	3	1.54400	59.854	3.7

7	1	0	4	1.31890	71.471	0.6
8	1	1	0	1.23200	77.400	3.3
9	1	1	2	1.15650	83.528	4.9
10	1	0	5	1.13610	85.378	0.9
11	0	0	6	1.11850	87.053	0.7
12	2	0	0	1.06690	92.439	0.1
13	2	0	1	1.05370	93.948	0.6
14	2	0	2	1.01680	98.501	0.2
15	1	1	4	0.99300	101.743	2.7
16	1	0	6	0.99070	102.070	1.5
17	2	0	3	0.96300	106.240	0.5
18	2	0	4	0.90030	117.653	0.1
19	1	0	7	0.87450	123.489	0.4
20	0	0	8	0.83890	133.336	0.3
21	2	0	5	0.83520	134.528	0.4
22	1	1	6	0.82810	136.893	1.9
23	2	1	0	0.80650	145.537	0.1
24	2	1	1	0.80080	148.272	0.7

Stick Pattern

Lampiran 3: JCPDS Aurum

Date: 1/7/2016 Time: 3:37:49 PM User: Teknik Mate File: 03-065-6212

User: Teknik Material

Name and formula

Reference code: 00-004-0784
Mineral name: Gold, syn
Compound name: Gold
Empirical formula: Au
Chemical formula: Au

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 4.0786
b (Å): 4.0786
c (Å): 4.0786
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 19.30
Measured density (g/cm³): 19.30
Volume of cell (10⁶ pm³): 67.85
Z: 4.00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Star (S)
Quality:

Comments

Color: Yellow metallic
Creation Date: 1/1/1970
Modification Date: 1/11/2011
Analysis: Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Color: Yellow metallic.
Melting Point: 1334.6-1336.2 K. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QOF. Sample Source or Locality: Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

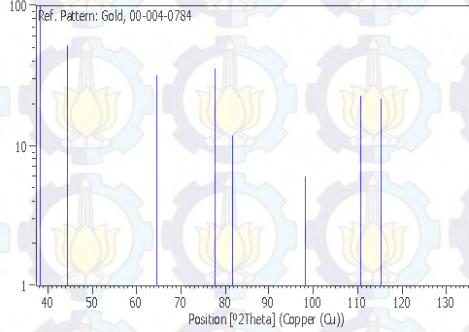
Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539*, I, 33, (1953)
Optical data: Winchell., *Elements of Optical Mineralogy*, 17

Peak list

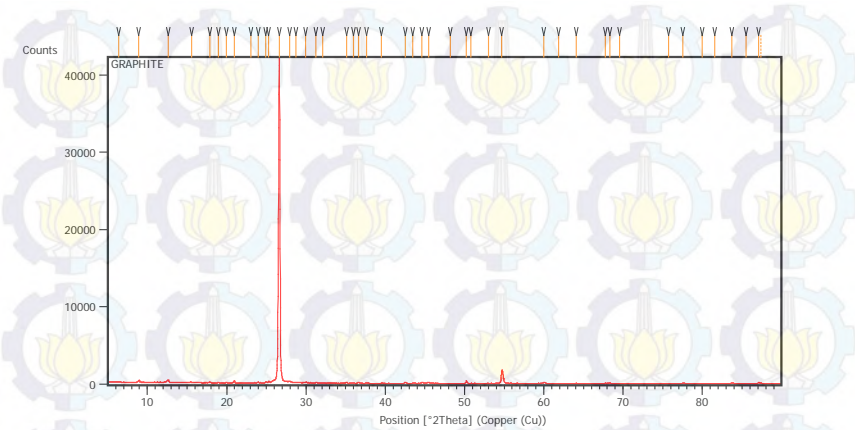
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta(deg)	I [%]
1	1	1	1	2.35500	38.185	100.0
2	2	0	0	2.03900	44.393	52.0
3	2	2	0	1.44200	64.578	32.0
4	3	1	1	1.23000	77.549	36.0
5	2	2	2	1.17740	81.724	12.0
6	4	0	0	1.01960	98.137	6.0
7	3	3	1	0.93580	110.802	23.0
8	4	2	0	0.91200	115.264	22.0
9	4	2	2	0.83250	135.423	23.0

Stick Pattern

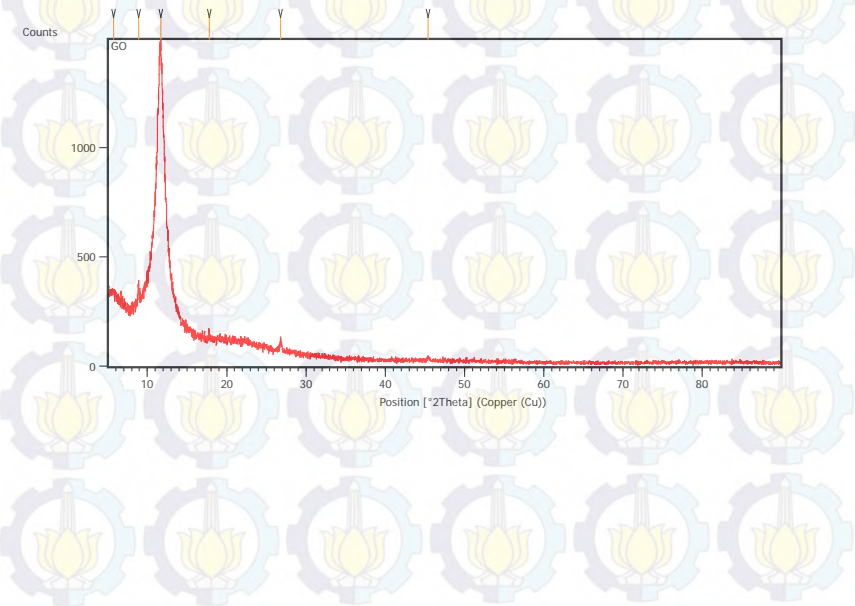
Intensity [%]



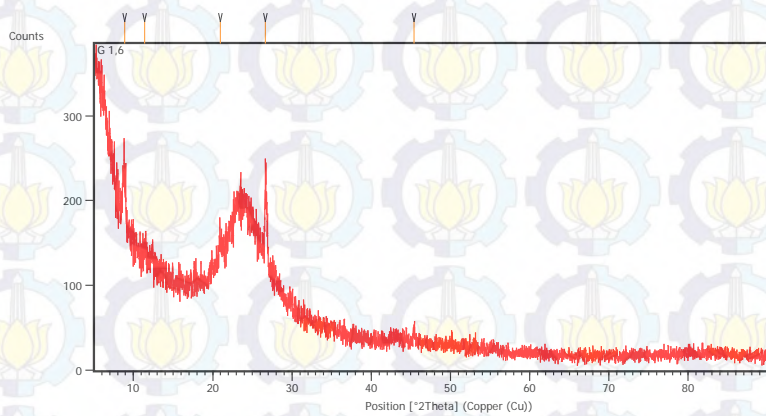
Lampiran 4: Grafik dan Daftar Puncak XRD Grafit



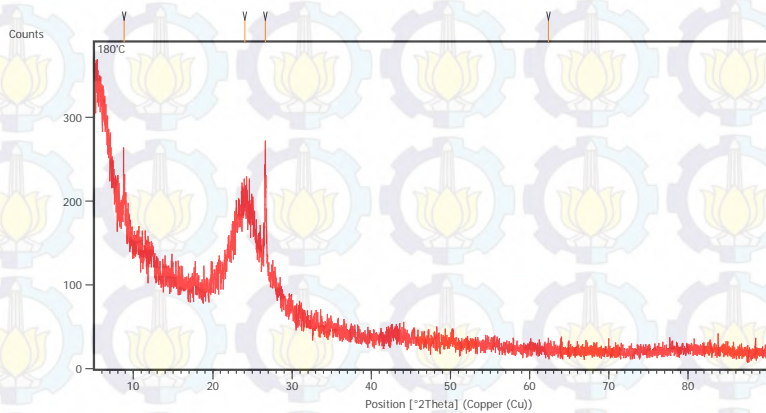
Lampiran 5: Grafik dan Daftar Puncak XRD Grafit Oksida



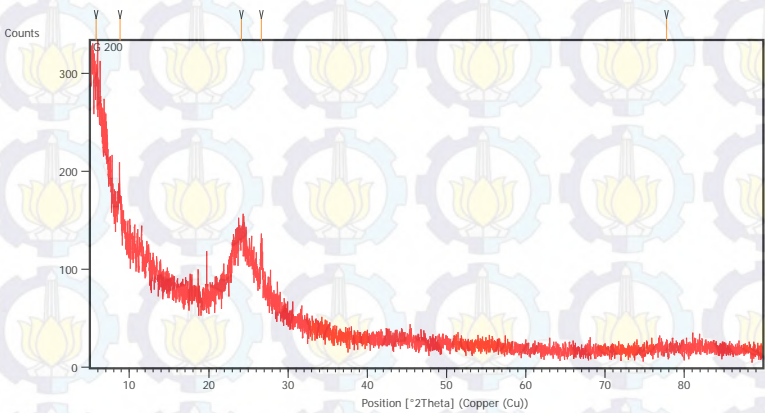
Lampiran 6: Grafik dan Daftar Puncak XRD Graphene 160°C



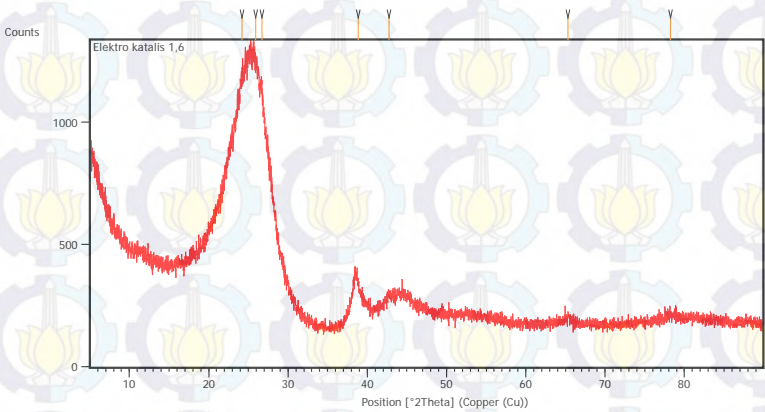
Lampiran 7: Grafik dan Daftar Puncak XRD Graphene 180°C



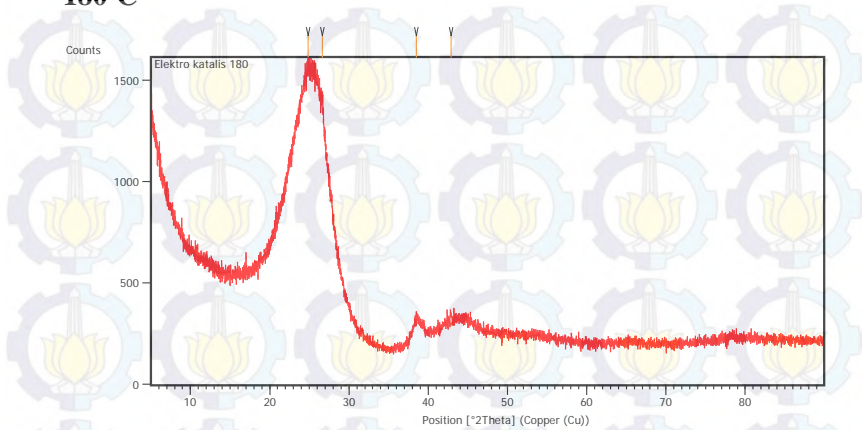
**Lampiran 8: Grafik dan Daftar Puncak XRD Graphene
200°C**



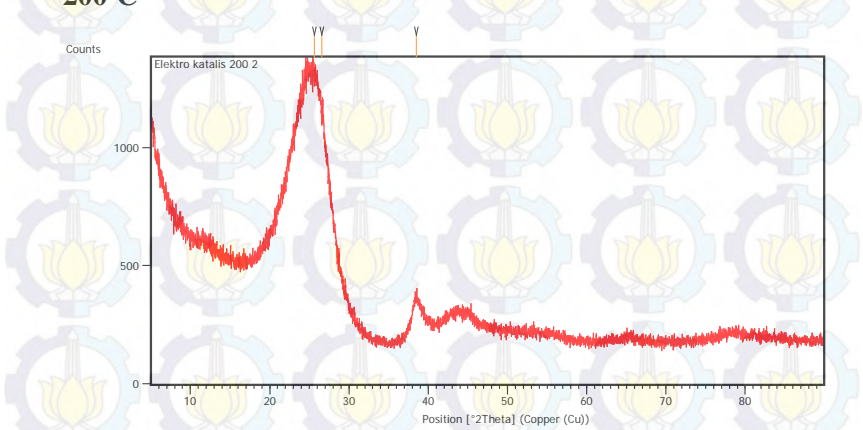
**Lampiran 9: Grafik dan Daftar Puncak XRD Elektrokatalis
160°C**



Lampiran 10: Grafik dan Daftar Puncak XRD Elektrokatalis 180°C



Lampiran 11: Grafik dan Daftar Puncak XRD Elektrokatalis 200°C



Lampiran 12: Contoh Perhitungan Nilai ECSAs.

$$ECSAs = \frac{Q}{0,21 \times [PdAu]} = \frac{\frac{mC}{cm^2}}{0,21 \times \frac{mg}{cm^2}} = \frac{cm^2}{mg}$$

$$Q = \frac{\int \frac{I}{v} dV}{A} = \frac{mC}{cm^2}$$

Contoh perhitungan ECSAs pada elektrokatalis PdAu/Graphene temperatur 160°C :

$$ECSAs = \frac{Q}{0,21 \times [PdAu]} = \frac{\frac{0,000249147052144}{50}}{0,21 \times 6,6} = 3,5951956 \text{ cm}^2/mg$$

Lampiran 13: Contoh Perhitungan Nilai Kapasitansi Spesifik

$$C = \frac{\int I dV}{2 w \gamma \Delta E} = \frac{0,0016364050714268}{2 \times 0,0005 \times 0,050 \times 1,5} = 21,81873 \text{ F/g}$$

Lampiran 13: Contoh Perhitungan Energi Gibbs

Konversi Ag/AgCl ke SHE $\rightarrow E^{\circ}_{oks} = -0,587 - 0,256 = -0,843 \text{ Volt}$

$$\Delta E^{\circ}_{sel} = -0,843 + 1,23 = 0,387 \text{ Volt}$$

$$\Delta G = -n F \Delta E^{\circ}_{sel}$$

$$= -6 \cdot 96500 \cdot 0,387$$

$$= -224,07 \text{ kJ/mol}$$

BIODATA PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Dyah Ayu Putri Puspitasari, lahir di kota Gresik, tanggal 8 Agustus 1994 merupakan putra pertama dari dua bersaudara Bapak Kasiono dan Ibu Aslimah. Penulis menempuh pendidikan formalnya di SDN Sekapuk II, SMPN 1 Sidayu, dan SMA 1 Sidayu. Pada tahun 2012, setelah lulus dari SMA, penulis melanjutkan pendidikannya di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI ITS.

Penulis mengakhiri studi S1-nya dengan mengerjakan Tugas Akhir pada bidang material inovatif. Penulis sempat aktif di beberapa organisasi seperti Himpunan Mahasiswa Teknik Material dan Metalurgi (HMMT). Selain itu juga aktif sebagai Asisten Laboratorium Kimia Analitik maupun Asisten Dosen mata kuliah Matematika Rekayasa.

Penulis dapat dihubungi melalui alamat e-mail dan nomor telepon: puspitasari.sari73@gmail.com dan +62 85733 1445 83